



AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE

PUSA





# BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER  
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON  
BERNHARD PRAGER UND PAUL JACOBSON

UNTER STÄNDIGER MITWIRKUNG VON  
PAUL SCHMIDT UND DORA STERN

BEILSTEIN

ZWEITER BAND  
ACYCLISCHE MONOCARBONSÄUREN  
UND POLYCARBONSÄUREN

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the  
Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction  
**EDWARDS BROTHERS, INC.**

PUBLISHERS  
ANN ARBOR, MICHIGAN

1943

BERLIN  
VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1920

**Mitarbeiter der Redaktion:**

PAUL SCHMIDT  
DORA STERN  
GEORG COHN  
CORNELIA LORIA  
KONRAD ILBERG  
GREGOR BRILLANT  
FRIEDRICH RICHTER  
FRITZ HOEHN

Die Bearbeitung der Cyanide und der Oxalate besorgte E. DEHN

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1920 by Julius Springer in Berlin.

Copyright vested in the Alien Property Custodian, 1942, pursuant to law.

# Inhalt.

## Erste Abteilung.

### Acyclische Verbindungen

(Fortsetzung).

#### IV. Carbonsäuren.

Nomenklatur der Carbonsäuren, ihrer Radikale, ihrer funktionellen Derivate und ihrer schwefelhaltigen Analoga . . . . .	Seite
1. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$ (Fettsäuren) . . . . .	5
Ameisensäure . . . . .	8
Ester der Ameisensäure . . . . .	18
Kuppelungsprodukte aus Ameisensäure und anorgan. Säuren (z. B. Oxymethandisulfonsäure, Methantrisulfonsäure, Chlormethandisulfonsäure, Bis-dichlormethyl-äther usw.) . . . . .	25
Formamid und dessen Kuppelungsprodukte (z. B. Formiminoäthyläther) . . . . .	26
Formonitril, Cyanwasserstoff, Blausäure . . . . .	29
Metalloxyanide . . . . .	40
Trialkylsulfoniumcyanide . . . . .	88
Umwandlungsprodukte unbekannter Struktur aus Cyanwasserstoff . . . . .	89
Formamidin und Derivate . . . . .	90
Formhydroxamsäure und Derivate (z. B. Formylchloridoxim, Formamidoxim usw.) . . . . .	90
Methylnitrosolsäure, Methylnitrolsäure . . . . .	92
Formhydrazid und Derivate (z. B. Methylazaurilsäure) . . . . .	93
C-Arsen- und C-Quecksilber-Verbindungen des Methenylrestes (z. B. Tetraiodkakodylsäure, Quecksilberjodoform) . . . . .	94
Schwefelanaloga der Ameisensäure und Derivate . . . . .	95
Essigsäure . . . . .	96
Ester der Essigsäure (auch Acetate der Hydratformen von Aldehyden und Ketonen) . . . . .	124
Ameisensäureanhydrid, Essigsäureanhydrid . . . . .	165
Acetpersäure . . . . .	169
Anhydride aus Essigsäure und anorg. Sauerstoffsäuren (z. B. Acetylnitrit, Acetylnitrat) . . . . .	170
Halogenwasserstoffderivate der Essigsäure (z. B. Acetylchlorid) . . . . .	172
Ammoniakderivate der Essigsäure (z. B. Acetamid, Acetiminäthyläther, Acetonitril, Acetamidin) . . . . .	175
Essigsäurederivate des Hydroxylamins und anderer Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen (z. B. Acethydroxamsäure, Äthylnitrosolsäure, Äthylnitrolsäure) . . . . .	186
Essigsäurederivate des Hydrazins (z. B. Acethydrazid, Äthylazaurilsäure) . . . . .	191
Substitutionsprodukte der Essigsäure und Derivate (z. B. Fluoressigsäure, Chloressigsäure, Nitroessigsäure, Triazoessigsäure) . . . . .	193
Schwefelanaloga der Essigsäure und Derivate (z. B. Thioessigsäure) . . . . .	230
Propionsäure . . . . .	234
Monocarbonsäuren $C_4H_8O_2$ (Buttersäure, Isobuttersäure) . . . . .	264
Monocarbonsäuren $C_5H_{10}O_2$ (n-Valeriansäure, Methyläthyl-essigsäure, Isovaleriansäure, Trimethylessigsäure) . . . . .	299
Monocarbonsäuren $C_6H_{12}O_2$ (z. B. n-Caprinsäure, Isobutylessigsäure, $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthylpropionsäure, Diäthylessigsäure) . . . . .	321
Monocarbonsäuren $C_7H_{14}O_2$ (z. B. Onanthssäure, Isoamylessigsäure, d-Amyl-essigsäure) . . . . .	338
Monocarbonsäuren $C_8H_{16}O_2$ (z. B. n-Caprylsäure) . . . . .	347
Monocarbonsäuren $C_9H_{18}O_2$ (z. B. Pelargonsäure) . . . . .	352

	Seite		Seite
Monocarbonsäuren $C_{10}H_{20}O_2$ (z. B. Caprinsäure) . . . . .	355	Monocarbonsäuren $C_7H_{14}O_2$ . . . . .	481
Monocarbonsäuren $C_{11}H_{22}O_2$ . . . . .	358	Monocarbonsäuren $C_8H_{16}O_2$ (z. B. Sorbinsäure) . . . . .	483
Monocarbonsäuren $C_{12}H_{24}O_2$ (z. B. Laurinsäure) . . . . .	359	Monocarbonsäuren $C_9H_{18}O_2$ . . . . .	486
Monocarbonsäuren $C_{13}H_{26}O_2$ . . . . .	364	Monocarbonsäuren $C_{10}H_{20}O_2$ . . . . .	487
Monocarbonsäuren $C_{14}H_{28}O_2$ (z. B. Myristinsäure) . . . . .	365	Monocarbonsäuren $C_{11}H_{22}O_2$ (z. B. Geraniumsäure) . . . . .	491
Monocarbonsäuren $C_{15}H_{30}O_2$ . . . . .	369	Monocarbonsäuren $C_{12}H_{24}O_2$ und $C_{12}H_{20}O_2$ . . . . .	493
Monocarbonsäuren $C_{16}H_{32}O_2$ (z. B. Palmitinsäure) . . . . .	370	Myristolsäure $C_{14}H_{26}O_2$ . . . . .	494
Synthet. Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ . . . . .	376	Monocarbonsäuren $C_{15}H_{30}O_2$ (z. B. Palmitolsäure) . . . . .	494
Monocarbonsäuren $C_{18}H_{36}O_2$ (z. B. Stearinsäure) . . . . .	377	Tetradecylpropionsäure $C_{17}H_{30}O_2$ . . . . .	494
Nonadecansäure $C_{19}H_{38}O_2$ . . . . .	389	Monocarbonsäure $C_{18}H_{34}O_2$ (z. B. Taririnsäure, Stearolsäure, Linolsäure) . . . . .	495
Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ . . . . .	389	Monocarbonsäure $C_{20}H_{38}O_2$ . . . . .	497
Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ . . . . .	391	Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ . . . . .	497
Monocarbonsäure $C_{23}H_{46}O_2$ . . . . .	393	4. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_2$ . . . . .	498
Monocarbonsäuren $C_{24}H_{48}O_2$ (z. B. Lignocerinsäure) . . . . .	393	Monocarbonsäuren $C_7H_{12}O_2$ und $C_9H_{16}O_2$ . . . . .	498
Hyänasäure $C_{25}H_{50}O_2$ . . . . .	394	Citrylidenessigsäure $C_{12}H_{18}O_2$ . . . . .	499
Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2$ . . . . .	394	Linolensäuren $C_{18}H_{30}O_2$ . . . . .	499
Montansäure $C_{29}H_{58}O_2$ . . . . .	395	5. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$ . . . . .	500
Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ . . . . .	396		
Monocarbonsäuren $C_{31}H_{62}O_2$ usw. . . . .	396		
2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$ . . . . .	397		
Acrylsäure . . . . .	397		
Vinyllessigsäure . . . . .	407		
Crotonsäure . . . . .	408		
Isocrotonsäure . . . . .	412		
Halogen-Substitutionsprodukte von Crotonsäure und Isocrotonsäure . . . . .	414		
Methacrylsäure . . . . .	421		
Monocarbonsäuren $C_6H_8O_2$ (z. B. Allylessigsäure, Angelicasäure, Tiglinsäure) . . . . .	425		
Monocarbonsäuren $C_8H_{10}O_2$ (z. B. Hydrosorbinsäure, Brenzterebinsäure) . . . . .	434		
Monocarbonsäuren $C_7H_{12}O_2$ (z. B. Teracrylsäure) . . . . .	443		
Monocarbonsäuren $C_8H_{14}O_2$ . . . . .	450		
Monocarbonsäuren $C_9H_{16}O_2$ . . . . .	453		
Monocarbonsäuren $C_{10}H_{18}O_2$ (z. B. Citronellsäure, Rhodinsäure, Menthonensäure) . . . . .	455		
Monocarbonsäuren $C_{11}H_{20}O_2$ . . . . .	458		
Monocarbonsäuren $C_{12}H_{22}O_2$ bis $C_{15}H_{28}O_2$ . . . . .	460		
Monocarbonsäuren $C_{16}H_{30}O_2$ (z. B. Hypogäasäure) . . . . .	460		
Asellinsäure $C_{17}H_{32}O_2$ . . . . .	461		
Monocarbonsäuren $C_{18}H_{34}O_2$ (z. B. Ölsäure, Elaidinsäure) . . . . .	462		
Monocarbonsäuren $C_{19}H_{36}O_2$ und $C_{20}H_{38}O_2$ . . . . .	472		
Monocarbonsäuren $C_{22}H_{42}O_2$ (z. B. Erucasäure, Brassidinsäure) . . . . .	472		
Monocarbonsäure $C_{27}H_{52}O_2$ . . . . .	476		
3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$ . . . . .	477		
Propiolsäure . . . . .	477		
Tetrolsäure . . . . .	479		
		B. Dicarbonsäuren.	
		1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$ . . . . .	501
		Oxalsäure . . . . .	502
		Salze der Oxalsäure . . . . .	512
		Ester der Oxalsäure . . . . .	535
		Anhydroverbindungen aus Oxalsäure (bezw. aus Oxalsäure und Trichloressigsäure) . . . . .	540
		Anhydroverbindungen aus Oxalsäure und Chlorwasserstoff (z. B. Oxalylechlorid) . . . . .	541
		Ammoniakderivate der Oxalsäure (z. B. Oxamidsäure, Oxamid, Cyanameisensäureester, Dicyan, Oxamidin) . . . . .	543
		Oxalsäurederivate des Hydroxylamins und anderer Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen (z. B. Oxalhydroxamsäure, Oxalsäureamidoxim, Essigesternitrolsäure) . . . . .	554
		Oxalsäurederivate des Hydrazins und der Stickstoffwasserstoffsäure (z. B. Oxalhydrazidsäure, Oxalsäurediazid) . . . . .	558
		Quecksilberverbindungen, die systematisch von Oxalsäure abgeleitet werden können (z. B. Dimercuriessigsäure, Trimercuriessigsäure, Äthanmercurebid) . . . . .	560
		Schwefelanaloga der Oxalsäure u. Derivate (z. B. Dithiooxalsäure, Rubanwasserstoff) . . . . .	563
		Malonsäure . . . . .	566
		Ester der Malonsäure . . . . .	572
		Ameisensäure-malonsäure-anhydrid . . . . .	581

	Seite		Seite
Chlorwasserstoff-Derivate der Malonsäure (z. B. Malonylchlorid)	582	Dicarbonsäuren $C_9H_{14}O_4$ . . . . .	797
Ammoniak-Derivate der Malonsäure (z. B. Malonamid, Cyaneessigsäure, Malonitril) . . . . .	582	Dicarbonsäuren $C_{10}H_{16}O_4$ usw. . . . .	799
Hydroxylamin-, Hydrazin- und Stickstoffwasserstoff-Derivate der Malonsäure (z. B. Malonhydroxamsäure, Malonsäuredihydrazid, Malonsäurediazid) . . . . .	590	<b>8. Dicarbonsäuren <math>C_nH_{2n-6}O_4</math> . . . . .</b>	<b>801</b>
Substitutionsprodukte der Malonsäure (z. B. Chlormalonsäure, Nitromalonsäure, Fulminursäure) . . . . .	592	Acetylendicarbonsäure . . . . .	801
Dithiomalonsäure . . . . .	600	Allylendicarbonsäure . . . . .	803
Bernsteinsäure . . . . .	601	Dicarbonsäuren $C_6H_8O_4$ (z. B. Muconsäure) . . . . .	803
Isobernsteinsäure . . . . .	627	Dicarbonsäuren $C_7H_8O_4$ usw. . . . .	805
Dicarbonsäuren $C_5H_8O_4$ (Glutarsäure, Brenzweinsäure, Äthylmalonsäure, Dimethylmalonsäure) . . . . .	631	<b>4. Dicarbonsäure <math>C_nH_{2n-8}O_4</math> . . . . .</b>	<b>809</b>
Dicarbonsäuren $C_6H_{10}O_4$ (z. B. Adipinsäure, Propylmalonsäure, Methylglutarsäure, Dimethylbernsteinsäure) . . . . .	649	Citrylidenmalonsäure . . . . .	809
Dicarbonsäuren $C_7H_{12}O_4$ (z. B. Pimelinsäure, Methyladipinsäure, Butylmalonsäure, Propylbernsteinsäure, Äthylglutarsäure) . . . . .	670	<b>5. Dicarbonsäuren <math>C_nH_{2n-10}O_4</math> . . . . .</b>	<b>809</b>
Dicarbonsäuren $C_8H_{14}O_4$ (z. B. Korksäure, Methylpimelinsäure, Amylmalonsäure, Butylbernsteinsäure, Äthyladipinsäure, Propylglutarsäure) . . . . .	691	<b>6. Dicarbonsäure <math>C_nH_{2n-18}O_4</math> . . . . .</b>	<b>810</b>
Dicarbonsäuren $C_9H_{16}O_4$ (z. B. Azelainsäure, Äthylpimelinsäure, Propyladipinsäure, Methylpropylglutarsäure, Isoamylbernsteinsäure, Äthylbutylmalonsäure) . . . . .	707	<b>C. Tricarbonsäuren.</b>	
Dicarbonsäuren $C_{10}H_{18}O_4$ (z. B. Sebacinsäure, Heptylmalonsäure, Methylazelainsäure, Hexylbernsteinsäure, Isoamylglutarsäure, Methylpropyladipinsäure, Trimethylpimelinsäure) . . . . .	718	<b>1. Tricarbonsäuren <math>C_nH_{2n-4}O_6</math> . . . . .</b>	<b>810</b>
Dicarbonsäuren $C_{11}H_{20}O_4$ . . . . .	727	Methantricarbonsäure . . . . .	810
Dicarbonsäuren $C_{12}H_{22}O_4$ . . . . .	729	Tricarbonsäuren $C_5H_8O_6$ . . . . .	812
Dicarbonsäuren $C_{13}H_{24}O_4$ . . . . .	731	Tricarbonsäuren $C_6H_8O_6$ (z. B. Tricarballylsäure) . . . . .	814
Dicarbonsäuren $C_{14}H_{26}O_4$ usw. . . . .	732	Tricarbonsäuren $C_7H_{10}O_6$ . . . . .	819
<b>2. Dicarbonsäuren <math>C_nH_{2n-4}O_4</math> . . . . .</b>	<b>737</b>	Tricarbonsäuren $C_8H_{12}O_6$ . . . . .	824
Fumarsäure . . . . .	737	Tricarbonsäuren $C_9H_{14}O_6$ (z. B. Isocamphoronsäure, Camphoronsäure) . . . . .	831
Maleinsäure . . . . .	748	Tricarbonsäuren $C_{10}H_{16}O_6$ (z. B. Homocamphoronsäure) . . . . .	840
Methylenmalonsäure . . . . .	758	Tricarbonsäuren $C_{11}H_{18}O_6$ . . . . .	844
Dicarbonsäuren $C_6H_8O_4$ (Glutaconsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Äthylidenmalonsäure) . . . . .	758	Tricarbonsäuren $C_{12}H_{20}O_6$ usw. . . . .	846
Dicarbonsäuren $C_6H_8O_4$ (z. B. Dihydromuconsäure) . . . . .	773	<b>2. Tricarbonsäuren <math>C_nH_{2n-6}O_6</math> . . . . .</b>	<b>848</b>
Dicarbonsäuren $C_7H_{10}O_4$ . . . . .	782	Äthylentricarbonsäure . . . . .	848
Dicarbonsäuren $C_8H_{12}O_4$ . . . . .	789	Tricarbonsäuren $C_8H_8O_6$ (z. B. Isoaconitsäure, Aconitsäure) . . . . .	848
		Tricarbonsäuren $C_7H_8O_6$ . . . . .	853
		Tricarbonsäuren $C_8H_{10}O_6$ (z. B. dreibasische Hämatisinsäure) . . . . .	854
		Tricarbonsäuren $C_9H_{12}O_6$ usw. . . . .	856
		<b>3. Tricarbonsäure <math>C_nH_{2n-8}O_6</math> . . . . .</b>	<b>857</b>
		Allentricarbonsäure . . . . .	857
		<b>D. Tetracarbonsäuren.</b>	
		<b>1. Tetracarbonsäuren <math>C_nH_{2n-6}O_8</math> . . . . .</b>	<b>857</b>
		Äthantetracarbonsäure . . . . .	857
		Tetracarbonsäuren $C_7H_8O_8$ . . . . .	859
		Tetracarbonsäuren $C_8H_{10}O_8$ . . . . .	862
		Tetracarbonsäuren $C_9H_{12}O_8$ . . . . .	865
		Tetracarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_8$ . . . . .	868
		Tetracarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_8$ . . . . .	871
		Tetracarbonsäuren $C_{12}H_{18}O_8$ usw. . . . .	872
		<b>2. Tetracarbonsäuren <math>C_nH_{2n-8}O_8</math> . . . . .</b>	<b>874</b>
		Äthylentetracarbonsäure . . . . .	874
		Tetracarbonsäuren $C_7H_8O_8$ . . . . .	875
		Tetracarbonsäuren $C_8H_8O_8$ . . . . .	878
		Tetracarbonsäuren $C_9H_{10}O_8$ . . . . .	879
		<b>3. Tetracarbonsäuren <math>C_nH_{2n-10}O_8</math> . . . . .</b>	<b>880</b>
		<b>E. Pentacarbonsäuren.</b>	
		<b>1. Pentacarbonsäuren <math>C_nH_{2n-8}O_{10}</math> . . . . .</b>	<b>880</b>
		Pentacarbonsäuren $C_9H_8O_{10}$ . . . . .	880
		Pentacarbonsäuren $C_9H_{10}O_{10}$ . . . . .	881

	Seite		Seite
<b>2. Pentacarbonsäuren</b> $C_nH_{2n-10}O_{10}$ . .	882	<b>G. Heptacarbonsäuren.</b>	
Dicarboxyaconitsäure . . . . .	882	Butanheptacarbonsäuren . . . . .	886
Pentacarbonsäuren $C_9H_8O_{10}$ usw. .	882		
<b>F. Hexacarbonsäuren.</b>		<b>H. Oktacarbonsäure.</b>	
<b>1. Hexacarbonsäuren</b> $C_nH_{2n-10}O_{12}$ . .	883	Tetramethylmethanoktacobon-	
Äthanhexacarbonsäure . . . . .	883	säure . . . . .	886
Propanhexacarbonsäure . . . . .	883	<b>I. Dekacarbonsäure.</b>	
Hexacarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_{12}$		Hexadecacarbonsäure . . . . .	886
usw. . . . .	884	<b>K. Tetradekacarbonsäure.</b>	
<b>2. Hexacarbonsäuren</b> $C_nH_{2n-12}O_{12}$ . .	885	Octantetradecacarbonsäure . . . .	886
<b>Alphabetisches Register für Bd. II</b> . . . . .	887		
<b>Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze</b> . . . . .	919		

## Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
<i>A.</i>	LIEBIGS Annalen der Chemie	371, 124
<i>A. ch.</i>	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
<i>Am.</i>	American Chemical Journal	42, 541
<i>Am. Soc.</i>	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
<i>Ann. d. Physik</i>	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDE- MANN-DRUDE-WIEN und PLANCK)	[4] 30, 1024
<i>A. Pth.</i>	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
<i>Ar.</i>	Archiv der Pharmazie	247, 657
<i>B.</i>	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
<i>Bio. Z.</i>	Biochemische Zeitschrift	23, 328
<i>Bl.</i>	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
<i>B. Ph. P.</i>	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
<i>Bulet.</i>	Buletinul Societatii de Stiinta din Bucuresti	
<i>C.</i>	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
<i>Chem. N.</i>	Chemical News	100, 328
<i>Ch. I.</i>	Chemische Industrie	32, 840
<i>Ch. Z.</i>	Chemiker-Zeitung	33, 1364
<i>C. r.</i>	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
<i>D.</i>	DINGLERS Polytechnisches Journal	
<i>D. R. P.</i>	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. 1. 1910 referiert.
<i>El. Ch. Z.</i>	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
<i>Fr.</i>	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESSENIUS)	48, 762
<i>Frdd.</i>	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (Berlin, JULIUS SPRINGER)	
<i>G.</i>	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
<i>Gm.</i>	L. GMEIENS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. Heidelberg. Bd. I bis IV (1848—1870) und Sup- plementband I bis II (1867—1868)	
<i>Gmel.-Kraut</i>	GMELIN-KRAUTS Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. FRIEDHEIM † und FR. PETERS. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an.	
<i>Grh.</i>	GERHARDT, Traité de Chimie Organique. 4 Bände. Paris (1853—1856)	
<i>Groth, Ch. Kr.</i>	P. GROTH, Chemische Krystallographie. Tl. I bis IV Leip- zig (1906—1917)	
<i>H.</i>	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)	63, 484
<i>J.</i>	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
<i>J. pr.</i>	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
<i>J. Th.</i>	Jahresbericht der Tierchemie	
<i>L. V. St.</i>	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
<i>M.</i>	Monatshefte für Chemie	30, 758
<i>P. C. H.</i>	Pharmazeutische Zentralhalle	52, 1100
<i>P. Ch. S.</i>	Proceedings of the Chemical Society	
<i>Ph. Ch.</i>	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
<i>R.</i>	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
<i>R. A. L.</i>	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
<i>Soc.</i>	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
<i>Z.</i>	Zeitschrift für Chemie	
<i>Z. a. Ch.</i>	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
<i>Z. Ang.</i>	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
<i>Z. B.</i>	Zeitschrift für Biologie	53, 318
<i>Z. El. Ch.</i>	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
<i>Z. Kr.</i>	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
<i>Æ.</i>	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesell- schaft	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. 1. 1910 referiert.

## Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
äther.	= ätherisch	n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
akt.	= aktiv	opt.-akt.	= optisch aktiv
alkal.	= alkalisch	p-	= para-
alkoh.	= alkoholisch	prim.-	= primär-
Anm.	= Anmerkung	o/o	= Prozent
asymm.	= asymmetrisch	Prod.	= Produkt
Atm.	= Atmosphäre	racem.	= racemisch
B.	= Bildung	s.	= siehe
bezw.	= beziehungsweise	S.	= Seite
D	= Dichte	sek.-	= sekundär-
D <sub>4</sub> <sup>16</sup>	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°	s. o.	= siehe oben
Darst.	= Darstellung	Spl.	= Supplement
Dielekt.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
Einw.	= Einwirkung	stdg.	= stündig
F	= Schmelzpunkt	s. u.	= siehe unten
gem.-i. D.	= geminus- im Dampf	symm.	= symmetrisch
inakt.	= inaktiv	Syst. No.	= System-Nummer (vgl. Bd. I, S. XXIV)
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante	Temp.	= Temperatur
konz.	= konzentriert	tert.-	= tertiär-
korr.	= korrigiert	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
Kp	= Siedepunkt	V.	= Vorkommen
Kp <sub>760</sub>	= Siedepunkt unter 750 mm Druck	verd.	= verdünnt
m-	= meta-	vgl. a.	= vergleiche auch
Mol.-Gew.	= Molekulargewicht	vic.-	= vicinal
Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion	Vol.	= Volumen
		wäBr.	= wässrig
		Zers.	= Zersetzung

Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.

Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.

Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.

Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.

# ERSTE ABTEILUNG.

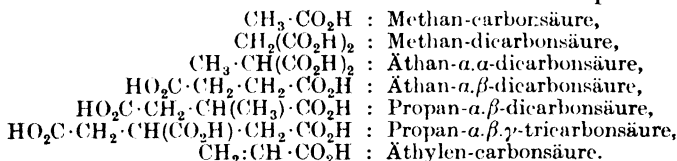
## ACYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(FORTSETZUNG.)

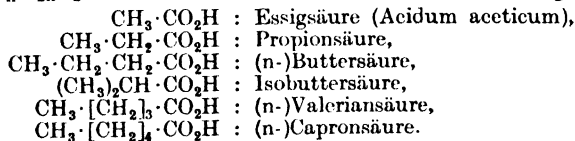
### IV. Carbonsäuren.

*Nomenklatur.* Als „Carbonsäuren“ bezeichnet man Verbindungen, deren Moleküle die Gruppe  $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  — das nach BAEYER (A. 135, 307) „Carboxyl“ genannte Radikal (zur Konstitution vgl.: SMEDLEY, Soc. 95, 231; REDGROVE, Ch. N. 99, 109) — enthalten. Je nachdem das Molekül ein Carboxyl oder mehrere enthält, spricht man von einwertigen Carbonsäuren (Monocarbonsäuren) oder mehrwertigen Carbonsäuren (Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren usw., allgemein: Polycarbonsäuren). Je nachdem die mit Carboxyl verbundenen Kohlenwasserstoffreste sich von gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten, unterscheidet man gesättigte und ungesättigte Carbonsäuren.

Die einfachste Monocarbonsäure  $\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  führt den Trivialnamen „Ameisensäure“, die einfachste Dicarbonsäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  heißt „Oxalsäure“. Diese beiden Säuren können als Mono- und Dicarboxyl-Substitutionsprodukt des Wasserstoffs  $\text{H}_2$  betrachtet werden. Alle übrigen Carbonsäuren lassen sich als Carboxyl-Substitutionsprodukte von Kohlenwasserstoffen auffassen, und eine solche Ableitung bietet die zweckmäßigste Grundlage für eine rationelle Nomenklatur der einzelnen Carbonsäuren. Beispiele:



Für viele Carbonsäuren hat man, da sie zu Naturprodukten in Beziehung stehen oder technische Wichtigkeit besitzen oder aus sonstigen Gründen eingehende Bearbeitung gefunden haben, Trivialnamen zur Verfügung. In der Reihe der gesättigten Monocarbonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  z. B. führen die einfachsten Glieder die folgenden Namen:



Insgesamt kann man die Säuren dieser Reihe, welche die allgemeine Zusammensetzung  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  zeigen, als Paraffin-monocarbonsäuren bezeichnen. Gewöhnlich werden sie unter dem Sammelnamen „Fettsäuren“ zusammengefaßt, da einige von ihnen (als Glycerinester) für die Zusammensetzung der natürlichen Fette eine große Rolle spielen.

Die Reihe der ungesättigten Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$ , welche eine Doppelbindung enthalten (Alkylen-carbonsäuren), pflegt man nach ihrem ersten Glied:



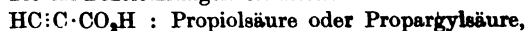
als Acrylsäure-Reihe oder nach ihrem biochemisch wichtigsten Vertreter



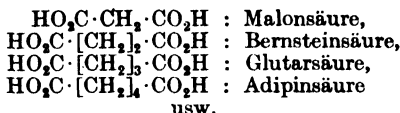
als Ölsäure-Reihe zu bezeichnen.

Je nach der Stellung der Doppelbindung zum Carboxyl spricht man von  $\alpha\beta$ -ungesättigten oder  $\Delta^{\alpha\beta}$ -Säuren (zum Zeichen  $\Delta$  vgl. Bd. I, S. 52), wie  $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ , wobei man die der Benennung zugrunde gelegte Zählung mit dem dem Carboxyl benachbarten Kohlenstoffatom beginnt, von  $\Delta^{\beta\gamma}$ -Säuren, wie  $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , usw.

Von den Säuren  $C_nH_{2n-4}O_2$  mit einer dreifachen Bindung haben die beiden Anfangsglieder die folgenden Trivial-Bezeichnungen erhalten:

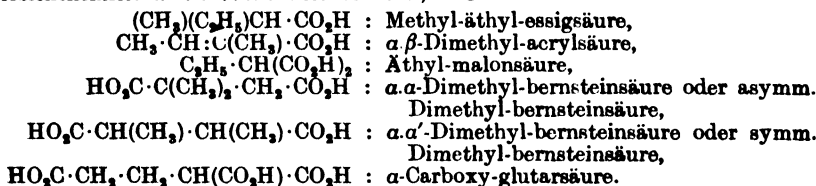


Auch für die normalen, gesättigten Dicarbonsäuren hat man vielgebrauchte Trivial-Bezeichnungen:



Je nach der gegenseitigen Stellung, welche die Kohlenstoffatome der beiden Carboxyle zueinander einnehmen, unterscheidet man 1.3- oder  $\beta$ -Dicarbonsäuren (Malonsäure und ihre eigentlichen Homologen), 1.4- oder  $\gamma$ -Dicarbonsäuren (Bernsteinsäure und ihre eigentlichen Homologen) usw.

Die Trivialnamen kann man zum Ausgangspunkt für die Benennung von Säuren höherer Struktur wählen. Man gelangt derart zu halbrationellen Namen, welche häufig den Vorzug großer Übersichtlichkeit und Deutlichkeit besitzen, z. B.:



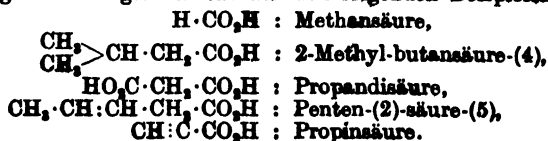
Die Genfer Nomenklatur drückt die Beziehungen der Carbonsäuren zu Kohlenwasserstoffen aus; aber sie legt für die acyclischen Säuren nicht, wie oben empfohlen wurde, den Kohlenwasserstoff zugrunde, der nach Abspaltung der Carboxyle sich ergeben würde, sondern den Kohlenwasserstoff, der Methyl an Stelle von Carboxyl enthält. Die in Betracht kommenden Beschlüsse des Genfer Kongresses lauten wie folgt:

- In der aliphatischen Reihe werden die Kohlenstoffatome der Carboxylgruppen als integrierende Bestandteile der Stammkohlenwasserstoffe betrachtet.
- Die Namen der einbasischen Säuren der aliphatischen Reihe werden gebildet, indem man dem Namen der Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich ableiten, die Endung „säure“ anhängt. Die mehrbasischen Säuren sind als Disäuren, Trisäuren, Tetrasäuren usw. zu bezeichnen.

Für die Bezifferung soll die folgende Bestimmung maßgebend sein:

- In den einbasischen Säuren der aliphatischen Reihe, welche sich von einem gesättigten, keine Seitenketten tragenden Stammkohlenwasserstoff ableiten, beginnt die Numerierung mit dem Kohlenwasserstoffatom der Carboxylgruppe. In allen anderen Fällen sind die für die Numerierung der Kohlenwasserstoffe aufgestellten Regeln maßgebend (vgl. diese in Bd. I, S. 50, 51).

Die Anwendung dieser Regeln erhellt aus den folgenden Beispielen:



Als eigentliche Säureradikale faßt man die Atomgruppen auf, welche im Molekül der Carbonsäuren mit Hydroxyl verbunden sind, bei den einwertigen Säuren also die Reste  $R \cdot CO -$ . Man bildet ihre Bezeichnungen gewöhnlich aus der Endung „yl“ und dem Stamm des Trivialnamens der zugehörigen Säure. Wo diese Nomenklatur zu Verwechslungen zwischen dem Säureradikal und einem Alkoholradikal Anlaß geben könnte, charakterisiert man das Säureradikal durch die Endung „oyl“, während das Alkoholradikal die Endung „yl“ beibehält. Der Endung „oyl“ bedient sich auch die Genfer Nomenklatur zur Kennzeichnung der Säureradikale — aber in Verbindung mit dem Stamm des Genfer Säurenams (nicht des Trivialnamens). Beispiele:

$HCO -$	: Formyl (von acidum formicum = Ameisensäure),
$CH_3 \cdot CO -$	: Acetyl,                      genferisch: Äthanoyl,
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO -$	: Propionyl,                    „                    Propanoyl,
$CH_3 \cdot [CH_2]_2 \cdot CO -$	: Butyryl,                      „                    Butanoyl,
$CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO -$	: Valeryl,                      „                    Pentanoyl,
$CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO -$	: Caproyl,                      „                    Hexanoyl.

Allgemein bezeichnet man die einwertigen Säureradikale als „*Acyl-Radikale*“ (LIEBERMANN, B. 21, 3372 Anm.).

Auch für die zweiwertigen Radikale der Dicarbonsäuren benutzt man häufig Bezeichnungen, die aus dem Stamm des Trivialnamens und der Endung „yl“ zusammengesetzt sind, z. B.:

$-CO \cdot CH_2 \cdot CO -$	: Malonyl,
$-CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO -$	: Succinyl (von „Acidum succinicum“ = Bernsteinsäure).

Von den eigentlichen Säureradikalen sind zu unterscheiden die „Radikale mit Säurefunktion“ — d. h. diejenigen Reste, welche man erhält, wenn man sich ein außerhalb des Carboxyls stehendes Wasserstoffatom aus dem Säuremolekül entfernt denkt. Nach den Genfer Beschlüssen erhalten sie die Endung „ylsäure“; man kann sie auch als „*Carboxyalkyle*“ auffassen und benennen, z. B.:

$-CH_2 \cdot CO_2H$	: Carboxymethyl,                      genferisch: Äthylsäure,
$-CH \cdot CO_2H$	: $\alpha$ -Carboxy-äthyl,                    „                    Methoxyäthylsäure.
$CH_3$	

Eine handliche Bezeichnungsweise für diese Radikale fehlt noch; sie könnte in vielen Fällen zur Erleichterung der Nomenklatur dienen.

Als funktionelle Derivate folgen den einzelnen Carbonsäuren in unserem Handbuch (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 18 ff.) zunächst die *Ester* (vgl. Bd. I, S. 270), welche durch anhydrosynthetische Vereinigung von Carbonsäuren mit Alkoholen entstehen. Ihre Nomenklatur ist analog derjenigen der Mineralsäureester (vgl. Bd. I, S. 270), z. B.:

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$  : Buttersäureäthylester oder Äthylbutyrat.

Diejenigen Produkte, welche sich von den Hydrat-Formen  $R \cdot C(OH)_3$  der Carbonsäuren, die man „Carbonorthosäuren“ (vgl. BAMBERGER, ELGER, A. 371, 330) oder meist schlechthin „Orthosäuren“ nennt, ableiten, werden *Orthoester* genannt, z. B.:

$HC(O \cdot C_2H_5)_3$  : Orthoameisensäuretriäthylester oder Triäthoxy-methan.

Daran schließen sich die anhydrosynthetischen Produkte aus Carbonsäuren und den Hydrat-Formen der Oxo-Verbindungen (Aldehyde und Ketone), welche den Acetalen (vgl. Bd. I, S. 553) entsprechen. Sie können als Ester von gem.-Glykolen oder als *Bis-acyloxy-Derivate* von Kohlenwasserstoffen benannt werden, z. B.:

$CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  : Äthyliden-diacetat oder  $\alpha, \alpha$ -Bis-acetoxy-äthan.

Es folgen nunmehr die durch Anhydrosynthese aus zwei Säuremolekülen gebildeten *Säureanhydride*. Wie bei den Äthern (vgl. Bd. I, S. 270) unterscheidet man auch hier „*einfache*“ und „*gemischte*“ Säureanhydride, je nachdem die miteinander durch Sauerstoff verbundenen Säureradikale gleich oder ungleich sind, z. B.:

$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  : Essigsäureanhydrid oder Acetanhydrid, ein einfaches Säureanhydrid;

$HCO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  : Ameisen-essigsäureanhydrid, ein gemischtes Säureanhydrid.

Sehr zahlreich sind die Verbindungsklassen, welche aus Carbonsäuren durch Anhydrosynthese mit anorganischen Kuppelungssubstanzen (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 22, deren Liste) hervorgehen. Die wichtigeren Klassennamen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei am Beispiel der Essigsäure die Namenbildung für die einzelnen Vertreter erläutert ist:

<i>Persäuren</i>	: $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot OH$ , Acetpersäure;
<i>Acyl-peroxyde</i>	: $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ , Acetperoxyd oder Acetsuper-
	oxyd;
<i>Säure-halogenide</i>	: $CH_3 \cdot COCl$ , Acetylchlorid;
( <i>Acyl-halogenide</i> )	

<b>(Säureamide</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , Acetamid (genferisch: Äthanamid);
<b>Imidsäuren</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{NH}$ , Acetimidsäure;
<b>(Säuresoamide, aci-Amide)</b>	
<b>Iminoäther</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) : \text{NH}$ , Acetiminomethyläther;
<b>(Imidsäureester)</b>	
<b>Amidhalogenide</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{NH}_2$ , Acetamidchlorid;
<b>Imidhalogenide</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{NH}$ , Acet-imidchlorid;
<b>Nitrile</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N}$ , Acetonitril oder Methylcyanid (genferisch: Äthannitril);
<b>Amidine</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2$ , Acetamidin oder Äthenylamidin (genferisch: Äthanamidin);
<b>(Hydroxamsäuren</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ , Acethydroxamsäure;
<b>Hydroximsäuren</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{N} \cdot \text{OH}$ , Acethydroximsäure;
<b>Amidoxime</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH}_2$ bzw. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ ,
<b>(Oxy-amidine)</b>	Acetamidoxim oder Äthenylamidoxim (genferisch: Äthanamidoxim);
<b>Oxy-amidoxime</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ , Acet-oxyamidoxim oder
<b>(Hydroxam-oxime)</b>	Äthenyl-oxyamidoxim;
<b>Nitrosolsäuren</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NO}$ , Methylnitrosolsäure;
<b>Nitrolsäuren</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NO}_2$ , Methylnitrolsäure;
<b>Säurehydrazide</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , Acethydrazid oder Acetyl-
<b>(Acylhydrazine)</b>	hydrazin;
<b>Hydrazidine</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , Acethydrazidin;
<b>Azidine</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{N} : \text{NH}$ , Acetazidin;
<b>(Formazyl-Verbindungen)</b>	
<b>Säureazide</b>	: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$ , Acetylazid.

Die zueinander im Verhältnis der Desmotropie stehenden Klassen (Säureamide und Imidsäuren, Hydroxamsäuren und Hydroximsäuren) sind durch die seitliche Klammer gekennzeichnet. Die vom Genfer Kongreß gemachten Benennungs-Vorschläge sind in den Beispielen kenntlich gemacht.

Bei den Dicarbonsäuren besteht die Möglichkeit, daß ein Carboxyl funktionell verändert ist, während das andere unverändert geblieben ist. Man bezeichnet derartige Derivate, wenn es sich um partielle Esterbildung handelt, durch den Klassennamen „*Estersäuren*“, bei partieller Amidbildung durch „*Amidsäuren*“ (früher: „*Aminsäuren*“), z. B.:

$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  : Oxal-äthylestersäure (Oxalsäure-monoäthylester, saurer Oxal-säure-äthylester),

$\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  : Oxamidsäure (Oxalsäure-monoamid).

Auch können beide Carboxyle in verschiedener Weise funktionell verändert sein, z. B.:

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  : Oxamidsäure-äthylester.

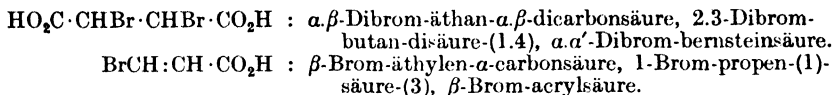
Endlich ist eine derartige funktionelle Veränderung der beiden Carboxyle möglich, daß ein intramolekularer Ringschluß eintritt; hierher gehören besonders die Klassen der „*inneren Anhydride*“, „*Imide*“ und „*Imidine*“, z. B.:

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \end{array} \text{NH}$
Bernsteinsäure-anhydrid (Succin-anhydrid)	Bernsteinsäure-imid (Succin-imid)	Bernsteinsäure-imidin (Succin-imidin)

(vgl. zu der letzten Bezeichnung: WALLACH, A. 214, 255). Diese Derivate sind aber wegen ihrer ringförmigen Struktur (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 2) nicht in den Anhang der einzelnen Carbonsäuren eingeordnet, sondern innerhalb der dritten Hauptabteilung „heterocyclische Verbindungen“ an derjenigen Stelle, an die sie auf Grund der Auffassung als Abkömmlinge heterocyclischer Stammkerne gehören.

Auf die funktionellen Derivate folgen entsprechend unserer Systematik (vgl. Leitsätze, Bd. I, S. 18) die **Substitutions-Derivate**, welche sich dadurch ableiten, daß außerhalb der Carboxyle befindliche Wasserstoffatome gegen Halogen, Nitroso, Nitro oder Azido ausgetauscht werden. Bei ihrer Benennung kann man auf Kohlenwasserstoffe gemäß dem S. 1 erläuterten Prinzip oder gemäß dem Genfer Prinzip (S. 2) zurückgehen, oder auf die Trivialnamen der Säuren. Im letzteren Falle drückt man durch die kleinen griechischen Buchstaben den Abstand des Substituenten vom Carboxyl aus. Beispiele:

$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  :  $\alpha$ -Brom-äthan- $\alpha$ -carbonsäure, 2-Brom-propansäure,  $\alpha$ -Brom-propionsäure;



Am gebräuchlichsten sind die auf Trivialnamen gestützten Bezeichnungen, die in diesen Beispielen an letzter Stelle aufgeführt sind.

Den Schluß bilden die den Carbonsäuren entsprechenden **Schwefel-Verbindungen** (*Thiosäuren*), wie:

Ia.  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{SH}$  bzw. Ib.  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{S}$  : Thio-essigsäure,

II.  $\text{CH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{SH}$  : Dithioessigsäure,

nebst ihren funktionellen Derivaten und Substitutionsprodukten. Nach der Genfer Nomenklatur unterscheidet man die desmotropen Formeln der Monothiosäuren, wie Ia und Ib, derart, daß man mit „*thiol*“ den einerseits mit Wasserstoff verbundenen Schwefel, mit „*thion*“ den doppelt an Kohlenstoff gebundenen Schwefel bezeichnet; also:

Ia.  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{SH}$  : Äthanthiolsäure, Ib.  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{S}$  : Äthanthionsäure,

II.  $\text{CH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{SH}$  : Äthanthioliithionsäure.

Die Dithiosäuren werden nach einem neueren Vorschlag (Houben, *B.* **39**, 3223) *Carbithiosäuren* (zusammenggezogen aus „Carbobithiosäuren“) genannt; also z. B.:  $\text{CH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{SH}$  = Methan-carbithiosäure.

## A. Monocarbonsäuren.

### 1. Monocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ .

(Paraffinmonocarbonsäuren, Fettsäuren.)

*Eigenschaften der freien Säuren.* Schmelzpunkts-Regelmäßigkeiten: Biach, *Ph. Ch.* **50**, 44. Schmelzpunkte von Gemischen höherer normaler Fettsäuren: Heintz, *A.* **92**, 295. — Flüchtigkeit von Fettsäuren mit Wasserdampf: Dons, *C.* **1909** I, 470; Heiduschka, Pfizenmaier, *P. C. H.* **50**, 85. — Spezifisches Gewicht: Zander, *A.* **224**, 56. Assoziation in Phenollösung: Robertson, *Soc.* **83**, 1428. — Lichtbrechungsvermögen: Brühl, *Ph. Ch.* **7**, 160; Barbier, Roux, *Bl.* [3] **4**, 620. — Dampfspannkraft: Kahlbaum, Studien über Dampfspannkrafts-Messungen [Basel 1893]; *Ph. Ch.* **13**, 33; **26**, 591. — Oberflächenspannung, spezifisches Volum und Kompressibilität wäbr. Lösungen: Drucker, *Ph. Ch.* **52**, 641. Diffusion in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure: Winkelmann, *Ann. d. Physik* [2] **26**, 105. — Wärmeleitungsvermögen: Weber, *J.* **1885**, 122. Spezifische Wärme: Schiff, *A.* **234**, 322. Latente Verdampfungswärme: Brown, *Soc.* **83**, 987. Verbrennungswärme: Stohmann, *J. pr.* [2] **49**, 107; vgl. auch: Lemoilt, *C. r.* **137**, 656; Voit, *C.* **1903** I, 894; Krummacher, *C.* **1903** I, 894. Neutralisationswärme: Berthelot, *A. ch.* [5] **6**, 325; Gal, Werner, *Bl.* [2] **46**, 801. — Magnetisches Drehungsvermögen von Fettsäuren und ihren Salzen: Perkin, *J. pr.* [2] **32**, 528, 620; *Soc.* **59**, 981. — Dielektrizitätskonstanten: Jahn, Müller, *Ph. Ch.* **13**, 392; Drude, *Ph. Ch.* **23**, 309.

Elektrisches Leitvermögen (zugleich Maß der Säurenatur): Ostwald, *J. pr.* [2] **30**, 228; **31**, 433; **32**, 317; *Ph. Ch.* **3**, 174; Jahn, Schröder, *Ph. Ch.* **16**, 72; Franke, *Ph. Ch.* **16**, 477; Billitzer, *M.* **20**, 666; Drucker, *Ph. Ch.* **52**, 642. Affinitäts-Konstanten, aus der Rohrzucker-Inversion abgeleitet: Ostwald, *J. pr.* [2] **29**, 395; **31**, 309. Affinitäts-Konstanten, aus Lichtabsorptionsmethoden (Vergleich mit farbigen Säuren) abgeleitet: Lellmann, Schliemann, *A.* **270**, 228; **274**, 141, 156; Veley, *Ph. Ch.* **57**, 147.

*Eigenschaften von Salzen.* Spezifisches Volum von Silbersalzen und anderen Salzen: Schröder, *B.* **10**, 848, 1871; **14**, 21, 1611. — Löslichkeit der Calcium- und Silbersalze: Lieben, *M.* **15**, 404. — Versuche über das Sieden und die Krystallisationsbedingungen der Lösungen von Alkalisalzen der höheren Fettsäuren und Ölsäuren (Seifenlösungen) vgl.: Krafft, *B.* **32**, 1584, 1596; Smits, *Ph. Ch.* **45**, 608.

*Verhalten.* Die Konstitution der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  läßt sich ermitteln durch Erhitzen derselben mit Brom und rotem Phosphor. Nur Säuren, die neben dem  $\text{CO}_2\text{H}$  noch ein Wasserstoffatom besitzen, liefern hierbei das Bromid einer gebromten (und zwar monobromierten) Säure (Auwers, Bernhardt, *B.* **24**, 2210). — Über das Verhalten der Fettsäuren beim Erhitzen auf die Dissoziationstemperaturen vgl. Neff, *A.* **318**, 220. — Nament-

lich die höheren Glieder leuchten stark bei der Oxydation durch Luft, Chlor, Chlorwasser, Bromwasser, auch beim Erhitzen mit festem Kali (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 87).

Die höheren, in Wasser unlöslichen Fettsäuren reagieren mit Natriumcarbonat so, daß von diesem ein Mol. auf ein Mol. Säure verbraucht wird und Alkalidicarbonat neben fettsäurem Salz entsteht (KLIMONT, *J. pr.* [2] 64, 493; vgl. auch STIEPEL, *C.* 1903 II, 72).

Systematische Untersuchungen über die Elektrolyse der Alkalisalze: PETERSEN, *Ph. Ch.* 33, 99, 295, 711. Vgl. auch: NEF, *A.* 318, 226; HOFER, MOEST, *A.* 323, 284.

Über den Nährwert der Fettsäuren vgl. L. F. MEYER, *H.* 40, 550. Bestimmung der hämolytischen Wirkung homologer Säuren und ihrer Derivate: FÜHNER, NEUBAUER, *A. Ph.* 56, 333. Bestimmung der Giftigkeit von Säuren und Säureestern durch Bluthämolyse: VANDEVELDE, *Ch. Z.* 30, 297; *C.* 1906 II, 74; *C.* 1908 I, 2047; *C.* 1908 II, 184.

**Analytisches.** Über Trennung der niederen und mittleren Fettsäuren voneinander durch Destillation mit Wasserdampf, partielle Neutralisation u. dgl. vgl.: VEIEL, *A.* 148, 163; ERLÉNMEYER sen., HELL, *A.* 160, 296 Anm.; FITZ, *B.* 11, 46; HECHT, *A.* 209, 319; WECHSLER, *M.* 14, 462; CROSSLEY, *Soc.* 71, 580; HOLTZMANN, *Ar.* 236, 409.

Prüfung auf Einheitlichkeit durch Destillation mit Wasser und Titration von Fraktionen des Destillats: DUCLAUX, *A. ch.* [6] 8, 542.

Über Trennung der höheren Fettsäuren voneinander durch fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat u. dgl. vgl.: HEINTZ, *J. pr.* 66, 1; PEBAL, *A.* 91, 141; HOLDE, *B.* 38, 1248. Über Titration hochmolekularer Fettsäuren gegen Alkali vgl.: KANTZ, *B.* 36, 400; R. COHN, *B.* 38, 3781; *C.* 1906 I, 788.

Identifizierung der einzelnen Fettsäuren in Form der Semicarbazone ihrer (durch Einw. von Chloraceton erhältlichen) Acetolester: LOCQUIN, *C. r.* 138, 1274; in Form von Tetrachlorhydrochinon-Estern: BOUVEAULT, *C. r.* 129, 53; in Form von p-Toluididen: SCUDDER, *Am.* 29, 511.

**Ester der Fettsäuren.** Untersuchungen und theoretische Betrachtungen über das Gleichgewicht und die Geschwindigkeit bei der Esterbildung durch direkte Einwirkung von Säure und Alkohol aufeinander ( $R \cdot CO \cdot OH + HO \cdot R' \rightleftharpoons R \cdot CO \cdot OR' + H_2O$ ) s.: BERTHELOT, *A. Ch.* [3] 41, 439; BERTHELOT, PÉAN DE ST.-GILLES, *A. ch.* [3] 65, 385; 66, 5, 110; 68, 225; VAN'T HOFF, *B.* 10, 669; THOMSEN, *B.* 10, 1023; GULDBERG, WAAGE, *J. pr.* [2] 19, 81; SCHWAB, *R.* 2, 53; MENSCHUTKIN, *B.* 17 Ref., 272; PETERSEN, *Ph. Ch.* 18, 384; H. GOLDSCHMIDT, *B.* 29, 2208; KNOBLAUCH, *Ph. Ch.* 22, 269; EULER, *Ph. Ch.* 36, 405. Vergleichende Untersuchungen über die Abhängigkeit der Esterifizierungs-Geschwindigkeit von der Struktur der Säure und des Alkohols, welche zum Ester zusammentreten, s.: MENSCHUTKIN, *A.* 195, 334; 197, 193; *J. pr.* [2] 24, 49; 25, 193; W. L. PRAGER, *Ph. Ch.* 66, 294; MICHAEL, WOLGAST, *B.* 42, 3167. Vergleichende Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Esterifizierung verschiedener Säuren durch Alkohole in Gegenwart von Salzsäure: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 467; SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* 93, 210. Vergleichende Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Esterbildung durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf verschiedene Alkohole in Benzollösung: MENSCHUTKIN, *Ph. Ch.* 1, 613; *Bull. de l'Acad. royale de Belgique* [3] 21, 559. Einfluß des Lösungsmittels: M., *Ph. Ch.* 1, 627.

Siedepunkte metamerer Ester: GARTENMEISTER, *A.* 233, 298. — Spezifisches Gewicht: ELSÄSSER, *A.* 218, 302; R. SCHIFF, *A.* 220, 106 ff., 332; GARTENMEISTER, *A.* 233, 249, 301. — Lichtbrechungsvermögen: PIERRE, PUCHOT, *C. r.* 76, 1566; LONG, *Ann. d. Physik Beiblätter* 1881, 576; BRÜHL, *Ph. Ch.* 7, 160; ELJKMAN, *R.* 12, 276. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* 16, 18. — Dampfdruck: YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1191. Transpiration der Dämpfe: L. MEYER, SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [2] 13, 1. Reibungskoeffizient der Dämpfe: SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [2] 23, 398. Diffusion in Luft, Wasserstoff und Kohlendioxyd: WINKELMANN, *Ann. d. Physik* [2] 23, 203. — Alle Fettsäurealkylester haben bei gleichen Temperaturen die gleiche spezifische Wärme:  $K_s = 0,4416 + 0,00088$  (SCHIFF, *A.* 234, 310). Kritische Temperatur: PAWLEWSKI, *B.* 15, 2460; BARTOLI, *G.* 1 540; YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1191. Wärmeleitungsvermögen: WEBER, *J.* 1885, 123. Verdampfungswärme: SCHIFF, *A.* 234, 343; JAHN, *Ph. Ch.* 11, 790; BROWN, *Soc.* 83, 987. — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *J. pr.* [2] 32, 536, 619. — Elektrisches Leitungsvermögen: BARTOLI, *G.* 24 II, 156. Dielektrizitätskonstanten: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 314; DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308.

Untersuchungen und Betrachtungen über den Vorgang der hydrolytischen Spaltung („Verseifung“) von Fettsäurealkylestern durch Säuren und Basen s.: WARDER, *B.* 14, 1361; REICHER, *A.* 228, 257; 232, 103; 238, 276; OSTWALD, *J. pr.* [2] 28, 449; 35, 112; FREY, *J. pr.* [2] 34, 353; ARRHENIUS, *Ph. Ch.* 1, 110; URECH, *B.* 20, 1634; SPOHR, *Ph. Ch.* 2, 203; BUGARSKY, *Ph. Ch.* 8, 398; VAN DIJKEN, *R.* 14, 106; ROTHMUND, *Ph. Ch.* 20, 173; BOGOJAWLENSKY, TAMMANN, *Ph. Ch.* 23, 19; H. GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 31, 235; *Z. El. Ch.*

11, 430; ŠULC, *Ph. Ch.* 33, 53; KULLGREN, *Ph. Ch.* 37, 613; KREMANN, *M.* 26, 279, 315. Vergleichende Untersuchungen über die Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von der Struktur des sauren und des alkoholischen Bestandteils: REICHER, *A.* 228, 257; DE HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 13, 561; LÖWENHERZ, *Ph. Ch.* 15, 396; VAN DIJKEN, *R.* 14, 106; KREMANN, *M.* 26, 279. — Wenn man einen Ester  $R \cdot CO \cdot O \cdot A$  mit einem Alkohol  $B \cdot OH$  in Gegenwart von etwas Natrium stehen läßt, erfolgt reichlich Bildung des Esters  $R \cdot CO \cdot O \cdot B$ . Systematische Untersuchung über diese Verdrängung eines Alkyls durch ein anderes: PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 53, 391. — Systematische Untersuchung über die durch gasförmige Halogenwasserstoffe bewirkte Spaltung in Fettsäure und Alkyl-halogenid: SAPPER, *A.* 211, 178.

Über die Reduktion der Fettsäure-alkylester durch Natrium in Gegenwart von absolutem Alkohol zu den primären Alkoholen, welche den Fettsäuren entsprechen s. BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 668, 672.

Physiologische Wirkung: G. VOGEL, *C.* 1897 I, 1241.

Fettsäure-glycerinester. Neutrale Glycerinester (Triglyceride) der höheren Fettsäuren und ungesättigten Säuren bilden die wesentlichen Bestandteile der natürlichen Fette und fetten Öle. Siehe hierüber Syst. No. 4730; ebenda auch Literaturangaben betreffs des Verlaufs der Triglycerid-Verseifung.

Fettsäure-anhydride. Über Existenz, Darstellung und Verhalten gemischter Fettsäure-anhydride s. AUTENBIETH, *B.* 34, 168.

Fettsäure-halogenide. Über die Flüchtigkeit der Fettsäurechloride vgl. HENRY, *R.* 18, 247. Wärmeentwicklung bei der Zersetzung der Fettsäure-halogenide mit Wasser: BERTHELOT, LUGININ, *A. ch.* [5] 6, 289; LUGININ, *A. ch.* [5] 6, 311, 318.

Fettsäure-amide. Über die Frage, ob die freien Amide als wahre Amide  $R \cdot CO \cdot NH_2$  oder Isoamide (aci-Amide, Imidsäuren, Iminohydrine)  $R \cdot C(OH) : NH$  aufzufassen sind, vgl.: AUWERS, *Ph. Ch.* 30, 529; *B.* 34, 3558; HANTZSCH, VORGELEN, *B.* 34, 3142; O. SCHMIDT, *B.* 36, 2462.

Über die Geschwindigkeit und den Grenzwert der Amidbildung beim Erhitzen der Ammoniumsalze von Säuren ( $R \cdot CO \cdot ONH_4 \rightleftharpoons R \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O$ ) s. MENSCHUTKIN, *J. pr.* [2] 29, 422, 442, 445; *C.* 1903 I, 112. Ähnliche Untersuchung über die Amidbildung durch Einw. von Ammoniak auf Ester ( $R \cdot CO \cdot O \cdot R' + NH_3 \rightleftharpoons R \cdot CO \cdot NH_2 + H \cdot O \cdot R'$ ) s. BENZ, *Ph. Ch.* 2, 865. — Untersuchungen über die Methoden der Darstellung: A. W. HOFMANN, *B.* 15, 977; J. SCHULZE, *J. pr.* [2] 27, 512; ASCHAN, *B.* 31, 2344.

Über Siedepunktsgesetzmäßigkeiten bei Säureamiden vgl. O. SCHMIDT, *B.* 36, 2467.

Durch Reduktion mit Natrium in Äthylalkohol, Amylalkohol oder sekundärem Octylalkohol entstehen die den Amididen entsprechenden Alkohole, daneben manchmal auch Amine (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* 24, 623; 25, 341, 1081, 1102; s. auch BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 138, 148). — Systematische Untersuchungen über die Einw. des Broms in alkalischer Lösung auf Amide: A. W. HOFMANN, *B.* 14, 2725; 15, 407, 752, 762; 17, 1407.

Die Säureamide bilden durch Austausch von Wasserstoff der  $CO \cdot NH_2$ -Gruppe gegen Metallatome Metall-Derivate. Zur Konstitution dieser Verbindungen vgl.: HANTZSCH, *A.* 296, 91; KIESERITZKY, *Ph. Ch.* 28, 385; LEY, KISSEL, *B.* 32, 1358; TITHERLEY, *Soc.* 79, 407; LEY, SCHÄFER, *B.* 35, 1309, 1316.

Über symmetrische und unsymmetrische sekundäre Amide  $R \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot R$  und  $R \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot R'$  vgl. TARBOURIECH, *C. r.* 137, 128, 326.

Zur Theorie der Umwandlungen, welche N-halogenierte Säureamide bei der Zersetzung mit Alkalien erleiden („HOFMANNSche Reaktion“, z. B. Bildung von  $CH_3 \cdot N : CO$  bezw.  $CH_3 \cdot NH_2$  und von  $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  aus  $CH_3 \cdot CO \cdot NHBr$ ) s.: HOOGWERF, VAN DOEP, *R.* 15, 107; GRAEBE, ROSTOWZEW, *B.* 35, 2747, HANTZSCH, *B.* 35, 3579; STIEGLITZ, *Am.* 29, 49; MOHR, *J. pr.* [2] 72, 297; 73, 177, 228; SCHRÖTER, *B.* 42, 2336.

Iminoäther. A. PINNER hat seine Untersuchungen über die Iminoäther in dem Werk „Die Imidoäther und ihre Derivate“ [Berlin 1892] zusammengefaßt.

Fettsäure-nitrile. Über das Vorkommen von mittleren und höheren Fettsäurenitrilen im Knochenfett s. WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 65. Über das Vorkommen unter den Produkten der Kalzination von abgedampfter Melassenschlempe s. VINCENT, *Bl.* [2] 31, 156. — Über das Verhalten als Nährquelle für Pilze s. CZAPEK, *B. Ph. P.* 2, 572. — Über die basischen Eigenschaften der Nitrile vgl. BAEYER, VILLIGER, *B.* 34, 3616.

Halogen-Substitutionsderivate der Fettsäuren. Untersuchungen über den Ort, an dem die Substitution durch Halogen bei der Halogenierung der freien Fettsäuren bezw. ihrer Chloride oder Bromide erfolgt, s.: AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2209; MONTMARTINI, *G.* 28 II, 290, 305; MICHAEL, *B.* 34, 4032, 4046; s. auch SERNOW, *C.* 1901 I, 665. Über die Geschwindigkeit der Substitution verschiedener Fettsäuren durch Brom s. HELL, URECH, *B.* 13, 531.

Systematische Untersuchungen über das Verhalten der monohalogenierten und vızinal dihalogenierten niederen Fettsäuren bei der Zersetzung durch siedendes Wasser: THOMSON, A. 200, 75; FITTIG, A. 208, 115; 268, 55; B. 27, 2668; DE BARR, Am. 22, 333. Über den Einfluß des Halogens in den halogensubstituierten Fettsäuren auf das Carboxyl und die Bildung von Lactonen aus ihnen s. FREER, A. 319, 345. Vergleichende Untersuchungen über die Esterifizierungs-Geschwindigkeit: LIGHTY, Am. 17, 27; 18, 590; A. 319, 369; W. L. PRAGER, Ph. Ch. 66, 296. Siehe auch WARDER, C. 1897 I, 152. Vergleichende Untersuchungen über die Umsetzung verschiedener  $\alpha$ -Bromfettsäureester mit primär-normalen Natriumalkylaten: BISCHOFF, B. 32, 1956.

## 1. Methansäure, Ameisensäure (Acidum formicicum) $CH_2O_2 = HCO_2H$ .

### Vorkommen der Ameisensäure.

In freiem Zustande im Sekret der Giftdrüsen gewisser Ameisen, z. B. *Formica rufa* (vgl. dazu KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. II [Stuttgart 1906], S. 86). In den Ameisenpuppen (KOBERT, FISCHER, C. 1903 II, 1251). In den Prozessionsraupen (WILL, J. 1847/48, 546). Vielleicht in der Fleischflüssigkeit (SCHERER, A. 69, 199). Im normalen menschlichen Harn (v. JAKSCH, H. 10, 550). Im Pferdeharn (SCHOTTEN, H. 7, 378). Findet sich nach der Verfütterung von Amygdalin an Kaninchen im Harn (RANKE, J. pr. [1] 56, 17). Im rohen Honig (VOGEL, B. 15, 2271). Im Plasmodium von *Fuligo septica* (REINKE, RODEWALD, vgl. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 442). Im Mutterkorn (MANNASSEWITZ, vgl. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 442). In den Tannennadeln (ASCHOFF, Ar. 90, 274). In den Brennesseln (*Urtica urens* und *Urtica dioica*) (GORUP-BESANEZ, A. 72, 267). In der Hundspetersilie (*Aethusa Cynapium* L.) (POWER, TUTIN, Am. Soc. 27, 1467). Im Saft von *Sorghum saccharatum* (WILEY, MAXWELL, Am. 12, 216). Im Milchsaft von *Bassia latifolia* (HECKEL, SCHLAGDENHAUFFEN, C. r. 107, 949). In den Früchten von *Ginkgo biloba* (BÉCHAMP, A. 130, 364). In Wacholderbeeren (ASCHOFF, Ar. 90, 272). In den Früchten von *Tamarindus indica* (GORUP-BESANEZ, A. 69, 370; vgl. dazu GRÜNZWEIG, A. 162, 226). In den Früchten von *Ceratonia siliqua* (REDTENBACHER, A. 57, 177). In den Früchten von *Sapindus saponaria* (GORUP-BESANEZ, A. 69, 369). In unreifen Weintrauben (ERLENMEYER, B. 10, 635). In den Früchten von *Arctostaphylos Uva-ursi* (SSANOTZKI, C. 1893 II, 1096). Anscheinend verbreitet in den Wurzelspitzen (GOEBEL, CZAPEK; vgl. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen [Jena 1905], Bd. II, S. 442, 873). Über das Vorkommen im Pflanzenreiche vgl.: BERGMANN, J. 1883, 1392; LIEBEN, M. 18, 333; sowie CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 441, 442. — An eine organische Base gebunden in der Luft, im Regenwasser, speziell im Nebel und in den Bodengasen (HENRIET, C. r. 136, 1465). — In einigen Mineralwässern, so in dem Wasser der Stahlquelle von Brückenaue (SCHERER, A. 99, 275) und in dem der Schwefelquelle von Weilbach (FRESSENIUS J. 1856, 770).

### Bildung der Ameisensäure.

Aus C<sub>1</sub>-Verbindungen: Aus Methan und Luft bei 30–50° in Gegenwart von Borke als Katalysator, neben Formaldehyd und Methylalkohol (Sauerstoff- und Stickstoffindustrie HANSMANN & Co., D.R.P. 214155; C. 1909 II, 1510). Neben Formaldehyd bei der Oxydation von Methan durch Ozon (OTTO, A. ch. [7] 13, 109). — Kaliumformiat entsteht bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf Chloroform (DUMAS, A. ch. [2] 56, 120). — Ameisensäure entsteht durch Oxydation von Methylalkohol-Dämpfen mittels Luft in Gegenwart von Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur (DUMAS, PELIGOT, A. 15, 7). Formiate entstehen neben Wasserstoff und Oxalsäure beim Erhitzen von Methylalkohol mit gepulvertem Kaliumhydroxyd oder einem Gemenge von Kalk und Kaliumhydroxyd (DUMAS, STAS, A. 35, 137). Natriumformiat entsteht neben Natriumcarbonat beim Erhitzen von Natriummethylat im Luftstrom auf 150° (v. HEMMELMAYR, M. 12, 153); es entsteht neben anderen Produkten auch beim Erhitzen von Natriumäthylat und Natriumisoamylat (v. H., M. 12, 155). — Ameisensäure entsteht aus Formaldehyd unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Sauerstoff (COMANDUCCI, C. 1909 I, 1530); über weitere Oxydationsvorgänge, durch die Ameisensäure aus Formaldehyd gebildet wird, s. Bd. I, S. 561–562. Neben der äquivalenten Menge Methylalkohol entsteht Ameisensäure aus Formaldehyd durch Erhitzen mit Magnesiumoxyd oder durch Einw. mäßig starker Alkalilauge schon bei gewöhnlicher Temperatur (TOLLENS, B. 16, 919; LOEW, B. 21, 270; DELÉPINE, Bl. [3] 17, 933; LIEBEN, M. 22, 302; H. EULER, A. EULER, B. 38, 2556; 39, 38; AUERBACH, B. 38, 2833). — Aus Kohlenoxyd und Wasser mittels der dunklen elektrischen Entladung (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, B. 30, 136; DE HEMPTINNE, C. 1897 II, 1044; LÖB, Z. El. Ch. 11, 749; 12, 290, 296). Beim Erhitzen von metallischem Kalium oder Natrium in einem Gemisch von einem Volum Wasserstoff und zwei Volumen Kohlenoxyd unter gleichzeitiger Abschei-

dung von freiem Kohlenstoff (MOISSAN, *C. r.* **134**, 261; *A. ch.* [8] **6**, 303). Ammoniumformiat entsteht beim Überleiten von Kohlenoxyd und wäßr. Ammoniakdämpfen über poröse Körper bei 80–150° (DE LAMBILLY, D.R.P. 78573; *Frdl.* IV, 20). Formiate entstehen ferner beim Erhitzen von Kohlenoxyd mit Kaliumhydroxyd (BERTHELOT, *A.* **97**, 125), Natriumhydroxyd (GEUTHER, *A.* **202**, 317), Natronkalk oder Kalikalk (MERZ, TIBIRICÁ, *B.* **13**, 23); vgl. auch Darstellung der Ameisensäure, S. 10. — Blausäure liefert bei der Verseifung durch Alkalien oder Säuren Ameisensäure (GEIGER, *A.* **1**, 54; PELOUZE, *A.* **2**, 84). — Bei der photolytischen Zers. von feuchter Kohlensäure in Gegenwart von Uransalzen oder von Chlorophyll (USHER, PRIESTLEY, *C.* **1906** I, 1441; II, 1851). Aus Kohlensäure und Wasserstoff unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung (LOSANITSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* **30**, 137). Bei der Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf feuchte Kohlensäure, neben anderen Produkten (LOS., JOV., *B.* **30**, 136; LÖB, *Z. El. Ch.* **11**, 749; **12**, 288, 295). Bei der Elektrolyse von Wasser, durch welches Kohlensäure geleitet wird (ROYER, *Z.* **1870**, 318). Bei der Elektrolyse von kalt gehaltener, gesättigter Kaliumsulfatlösung unter Einleiten von Kohlensäure (COEHN, ZAHN, *B.* **37**, 2836). Durch elektrolytische Reduktion von wäßr. Ammoniumcarbonatlösung (EHRENFELD, *B.* **38**, 4138). Kaliumformiat entsteht neben Kaliumdicarbonat, wenn man Kalium unter einer Glasglocke der Einw. feuchter Kohlensäure aussetzt (KOLBE, SCHMITT, *A.* **119**, 251). Alkali-formiat entsteht durch Überleiten eines raschen Stromes trockner, reiner Kohlensäure über Kalium- oder Natriumhydrid; die Reaktion erfolgt bei Anwendung absolut trockener Materialien erst bei +54°, bei Gegenwart einer Spur von Wasserdampf aber auch innerhalb des Temperaturintervalles von –85° bis +54° (MOISSAN, *C. r.* **136**, 723; *A. ch.* [8] **6**, 323). Alkali-formiat entsteht neben Alkalicarbonat und Wasserstoff bei der Einw. von Kohlensäure auf Natriumammonium zwischen –35° und –25°, bezw. auf Kaliumammonium zwischen –10° und –5° (RENGADE, *C. r.* **138**, 630; *Bl.* [3] **31**, 565). Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine konz. Lösung von Ammoniumcarbonat (MALY, *A.* **135**, 119). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf Lösungen von Kalium-, Natrium- oder Calciumdicarbonat (BALLO, *B.* **17**, 7; vgl. LIEBEN, *M.* **16**, 211; **18**, 582). Beim Eintragen eines Gemisches von Zink und Zinkcarbonat in heiße Kalilauge (MALY, *A.* **135**, 120). — Das Eisenoxydulsalz entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Wasser und überschüssiger Eisenfeile im geschlossenen Rohr auf 100° (LOEW, *B.* **13**, 324). — Ameisensäure entsteht auch bei der Oxydation von Methylamin mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, SELIGMANN, *B.* **35**, 4299).

Aus Verbindungen höherer Kohlenstoffreihen: Neben anderen Produkten bei Einw. von Ozon auf Äthylen (DRUGMAN, *Soc.* **89**, 943). Durch Zersetzung des Äthylenozonides mit kaltem Wasser, neben Formaldehyd und aktivem Sauerstoff (HARRIES, KÖTSCHAU, *B.* **42**, 3311). Aus Acetylen, wenn man dieses bei der Elektrolyse von Kalilauge an die Anode leitet (COEHN, *Z. El. Ch.* **7**, 681). — Das Bariumsalz entsteht neben methion-saurem Barium beim Kochen von acetaldehydisulfonsaurem Barium (s. Bd. I, S. 761) mit Barytwasser (SCHRÖTER, *B.* **31**, 2190; *A.* **303**, 123). Chloral wird durch Natronlauge in Chloroform und Natriumformiat gespalten (LIEBIG, *A.* **1**, 198). Oxalsäure zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Kohlensäure und Ameisensäure (vgl. GAY-LUSSAC, *A. ch.* [2] **46**, 219). Fügt man zu einer wäßr. Lösung von Oxalsäure Uranoxyd, so wird die Oxalsäure im Sonnenlicht sofort in Kohlensäure und Ameisensäure zersetzt (SEEKAMP, *A.* **122**, 113). Sehr glatt verläuft der Zerfall in Kohlensäure und Ameisensäure beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin (BERTHELOT, *C. r.* **42**, 447; *A. ch.* [3] **46**, 482; *A.* **98**, 139). Vgl. auch Darstellung von Ameisensäure, S. 10. — Ameisensäure bildet sich in geringer Menge bei der Oxydation von Maleinsäure mit Silberperoxyd (KEMPF, *B.* **39**, 3716). In geringer Menge bei der Oxydation von p-Benzochinon mit Silberperoxyd (KEMPF, *B.* **38**, 3964; **39**, 3716, 3723). — Bei der Vergärung von Glycerin mit *Bacillus butylicus* Fitz (BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1411). Beim Ranzigwerden der Fette und der Ölsäure (SCALA, *C.* **1898** I, 439; *G.* **38** I, 307). — Bei der Destillation von Kohlenhydraten mit verdünnten Säuren (vgl. LIEBEN, *M.* **19**, 347). Bei der Oxydation von Stärke, Zucker oder Eiweißstoffen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (DÖBEREINER, *Gilberts Annalen* **71**, 107; *A.* **3**, 144; GMELIN, *Ann. d. Physik* **16**, 55). Entsteht ziemlich reichlich durch Zersetzung von Fructose in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd oder unter Durchleiten von Luft (BUCHNER, MEISENHEIMER, SCHADE, *B.* **39**, 4221). In geringer Menge bei der Zersetzung von Glykose, Fructose und Galaktose mit verdünnter Natronlauge im Dunkeln, auch bei Luftabschluß (MEIS., *B.* **41**, 1009). Bei der Vergärung von Glykose mit *Bacillus butylicus* Fitz (BUCH., MEIS., *B.* **41**, 1411). Entsteht in ziemlich beträchtlicher Menge bei der Vergärung von Glykose durch den *Bacillus typhosus* (HARDEN, *Soc.* **79**, 619). Bei der alkoholischen Gärung von Zucker durch Hefe, wenn der Hefe gewisse Stickstoffverbindungen, z. B. Harnstoff als Nahrung dargeboten werden (THOMAS, *C. r.* **136**, 1015). Aus Glykose bei der Zerlegung durch Muskelpfebsaft (in welchem die Anwesenheit mehrerer glykolytischer Enzyme anzunehmen ist) (STOKLASA, *B.* **38**, 670).

*Darstellung der Ameisensäure.*

Man erhitzt krystallisierte Oxalsäure mit wasserfreiem Glycerin; bei 75–90° destilliert unter Entwicklung von Kohlensäure und partieller Veresterung des Glycerins eine wäbr. Ameisensäure. Sobald die Kohlensäureentwicklung aufhört, fügt man wiederum Oxalsäure hinzu, worauf die Zersetzung sofort von neuem beginnt und eine wäbr., an Ameisensäure reichere Lösung übergeht. Gibt man nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung krystallisierte Oxalsäure in das Entwicklungsgefäß nach, so destilliert schließlich konstant eine Ameisensäure von 56%. Wendet man wasserfreie Oxalsäure zum Nachfüllen an, so besitzt die überdestillierende Säure einen Gehalt von etwa 75% (LOBIN, *C. r.* 61, 382; *Bl.* [2] 5, 8, 10; 20, 242; *A. ch.* [4] 29, 370). An Stelle des Glycerins können auch andere Polyoxyverbindungen wie Erythrit oder Mannit verwendet werden (LOBIN, *Bl.* [2] 14, 367; 20, 241; 24, 437; *A. ch.* [4] 29, 367). — Rauchende Schwefelsäure wird mit Acetylen gesättigt, mit Wasser verdünnt und mit Barytwasser oder Kalkmilch im Überschuß gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich Bariumsulfat und Bariummethionat aus, in der Lösung ist Ameisensäure Barium enthalten (SCHRÖTER, *A.* 303, 131). — Technische Darstellung von Formiaten durch Einw. von Kohlenoxyd auf erhitztes Alkali (bezw. auf alkalische Erden) unter erhöhtem Druck: GOLDSCHMIDT, *D. R. P.* 86419; *Frdl.* IV, 20; Elektrochemische Werke Bitterfeld, *D. R. P.* 179515; *C.* 1907 I, 382; auf erhitzte Gemische von Alkalicarbonaten und trockenem Calciumhydroxyd unter Druck: Höchster Farb., *D. R. P.* 212844; *C.* 1909 II, 1095. Darstellung von Formiaten aus Kohlenoxyd und Alkalilösungen: KÖRFF & Co., *D. R. P.* 209417, 212641; *C.* 1909 I, 1786; II, 945.

*Darstellung hochprozentiger bezw. wasserfreier Ameisensäure.* Man destilliert eine käufliche Säure im Vakuum mit weniger Vitriolöl als erforderlich wäre, um mit dem vorhandenen Wasser das Hydrat  $H_2SO_4 + H_2O$  zu bilden, bei höchstens 75°; durch Wiederholung des Verfahrens gewinnt man eine 98%ige Säure (MAQUENNE, *Bl.* [2] 50, 662). Bei der Destillation von Formiaten mit Natriumsulfat erhält man eine 97–98%ige Ameisensäure (LANDSHOFF & MEYER, *D. R. P.* 193509; *C.* 1908 I, 998). Man löst Natriumformiat in fast wasserfreier Ameisensäure oder Essigsäure, gibt 100%ige Schwefelsäure oder saures schwefelsaures Natrium hinzu und destilliert; man erhält wasserfreie Ameisensäure (HAMEL, *C.* 1905 I, 1701; *D. R. P.* 169730; *C.* 1906 I, 1584; Nitritfabrik, Akt.-Ges., *D. R. P.* 182691, 182776; *C.* 1907 I, 1469, 1470). Eine etwa 70%ige wäbr. Ameisensäure läßt sich durch Versetzen mit wasserfreier Oxalsäure, Abgießen von der sich ausscheidenden wasserhaltigen Oxalsäure und Destillieren in eine fast wasserfreie Säure überführen (LOBIN, *Bl.* [2] 5, 10). Eine 99%ige Säure gewinnt man durch Erwärmen von trockenem Ameisensaurem Natrium mit wasserfreier Oxalsäure auf dem Wasserbade (LOBIN, *Bl.* [2] 25, 520). Abscheidung der Ameisensäure aus Formiaten durch Flußsäure: STRAUSS, *D. R. P.* 209418; *C.* 1909 I, 1915. Wasserfreie Ameisensäure erhält man, wenn man gut getrocknetes Bleiformiat mit trockenem Schwefelwasserstoff bei 130° zerlegt (vgl. LIEBIG, *A.* 17, 69); LOBIN (*Bl.* [2] 5, 10) verwendet an Stelle des Bleisalzes das Kupfersalz.

*Physikalische Eigenschaften der Ameisensäure.*

Wasserfreie Ameisensäure ist eine farblose, schwach rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch und ätzender Wirkung auf die Haut (vgl. S. 13).

Erstarrungspunkt: 7° (JONES, MURRAY, *Am.* 30, 197).  $F$ : 8,6° (BERTHELOT, vgl. HENNINGER, *B.* 9, 362), 8,43° (PETTERSSON, EKSTRAND, *B.* 13, 1194), 8,3° (ZANDER, *A.* 224, 57). —  $Kp_{760}$ : 100,8° (ZANDER, *A.* 224, 57). Siedepunkte unter verschiedenen Drucken bezw. Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen: KONOWALOW, *Ann. d. Physik* [N. F.] 14, 44; G. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 7, 445, 466; KAHLBAUM, *B.* 16, 2480; *Ph. Ch.* 13, 34; 26, 591; RICHARDSON, *Soc.* 49, 765, 776. —  $D_4^{15}$ : 1,2415 (ZANDER, *A.* 224, 57).  $D_4^{16}$ : 1,2448;  $D_4^{17}$ : 1,2308;  $D_4^{18}$ : 1,2256;  $D_4^{19}$ : 1,2201;  $D_4^{20}$ : 1,2095;  $D_4^{21}$ : 1,2029 (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 299).  $D_4^{22}$ : 1,2440;  $D_4^{23}$ : 1,2132 (WALDEN, *Ph. Ch.* 65, 139).  $D^{100^\circ}$ : 1,1170 (R. SCHIFF, *B.* 19, 561). Ausdehnung: ZANDER, *A.* 224, 58.

Ameisensäure ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Wärmetönung beim Mischen mit Wasser: BERTHELOT, *J.* 1873, 76; LÜDEKING, *J.* 1886, 217. Ameisensäure bildet keine Hydrate (KREMMANN, *M.* 28, 893; FAUCON, *C. r.* 148, 39; vgl. auch COLLES, *Soc.* 89, 1250). Durch wiederholte Destillation wäbr. Ameisensäure erhält man eine Säure von bestimmter Konzentration und festliegendem Siedepunkt; die Zusammensetzung dieser konstant siedenden wäbr. Säure ist vom Druck abhängig. Eine Säure mit 22,5% Wasser siedet konstant bei 107,1° unter 760 mm Druck (ROSCOE, *A.* 125, 320; vgl. dazu KREMMANN, *M.* 28, 893). Unter einem Druck von 1830 mm entweicht aus dieser Säure zunächst Wasser, dann destilliert eine Säure mit 16,8% Wasser und dem konstanten Siedepunkt 134,6° (ROSCOE, *A.* 125, 322). Bleibt wäbr. Ameisensäure über konz. Schwefelsäure stehen, so resultiert eine Säure mit 37% Wasser (LOBIN, *Z.* 1865, 693; vgl. dazu KREMMANN, *M.* 28, 893).

## Spezifisches Gewicht der wäbr. Ameisensäure:

Gewichtsprocente Ameisensäure	D <sub>4</sub>	Gewichtsprocente Ameisensäure	D <sub>4</sub>	Gewichtsprocente Ameisensäure	D <sub>4</sub>
10,00%	1,0247	40,00%	1,0964	70,00%	1,1656
20,00 „	1,0489	50,00 „	1,1208	80,00 „	1,1861
30,00 „	1,0730	60,00 „	1,1425	90,00 „	1,2045

(RICHARDSON, ALLAIRE, *Am.* 19, 150). Spezifisches Gewicht für verschiedene, nach molekularen Mengen bereitete Ameisensäure-Wasser-Gemische: LÜDEKING, *J.* 1886, 216; DRUCKER, *Ph. Ch.* 52, 647. — Brechungsvermögen von Ameisensäure-Wasser-Gemischen: HOMFRAY, *Soc.* 87, 1436. Oberflächenspannung wäbr. Lösungen: DRUCKER, *Ph. Ch.* 52, 647. Viskosität von wäbr. Lösungen: I. TRAUBE, *B.* 19, 884; TSAKALOTOS, *C. r.* 146, 1146. Spezifische-Wärme von wäbr. Lösungen: LÜDEKING, *J.* 1886, 217. — Verteilung von Ameisensäure zwischen Wasser und Benzol: KEANE, NARRAKOTT, *C.* 1909 II, 2135. Ameisensäure löst sich in flüssiger schwefeliger Säure (DIELS, LALIN, *B.* 41, 3426). — Kryoskopisches Verhalten in Wasser und in Essigsäure: JONES, MURRAY, *C.* 1904 I, 1389. Kryoskopisches Verhalten in Dimethylanilinlösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* 27 I, 64. — Molekulare Gefrierpunktsdepression der Ameisensäure: 29 (RAOULT, *A. ch.* [6] 2, 91). Molekulare Siedepunkterhöhung: 34 (BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] 9 I, 397; CIUSA, *R. A. L.* [5] 18 II, 67 Anm. 2), 24 (BECKMANN, *Ph. Ch.* 57, 138). — Ameisensäure besitzt nach ebullioskopischen Versuchen eine abnorm hohe dissoziierende Kraft; so ist z. B. Natriumformiat in Ameisensäurelösung zu 69–87% dissoziiert (*B.*, *Ph. Ch.* 57, 139).

Brechungsvermögen der Ameisensäure:  $n_D^{20}$ : 1,36927;  $n_D^{25}$ : 1,37643;  $n_D^{30}$ : 1,38041 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* 117, 362). Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* 16, 1.

Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 395; vgl. I. TRAUBE, *Ph. Ch.* 68, 293. Viskosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. (A)* 185, 508.

Schmelzwärme: PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 297. Verdampfungswärme: BROWN, *Soc.* 83, 992. Molekulare Verbrennungswärme für flüssige Ameisensäure bei konstantem Druck: 61,7 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 28, 137), für dampfförmige Ameisensäure bei konstantem Druck: 66,39 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). Spezifische Wärme: PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 306; R. SCHIFF, *A.* 234, 324.

Magnetische Suszeptibilität: MESLIN, *C. r.* 140, 237; PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 575. Dielektrizitätskonstante und elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Dielektrizitätskonstante bei niedriger Temperatur: DEWAR, FLEMING, *C.* 1897 II, 564. Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 174; CARRARA, LEVI, *G.* 32 II, 42. Dissoziationskonstante  $k = 2,14 \times 10^{-4}$  (O., *Ph. Ch.* 3, 174). Elektrische Leitfähigkeit unvollständig neutralisierter Lösungen von Ameisensäure: BRUNI, *Z. El. Ch.* 14, 703, 732; BR., SANDONNINI, *Z. El. Ch.* 14, 824; BR., AITA, *R. A. L.* [5] 17 II, 300. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Chlorwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* 29, 1421. Dissoziationswärme: v. STEINWEHR, *Ph. Ch.* 38, 198. Ameisensäure ist eine wesentlich stärkere Säure als Essigsäure. Gießt man konz. Ameisensäure auf ein Gemenge von Kaliumnitrat und Brucin, so färbt sich die Masse blutrot, ein Beweis, daß durch die konz. Ameisensäure Salpetersäure in Freiheit gesetzt worden ist (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 25, 427). Grad der Farbveränderung von Methylorangefärbung als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* 57, 154.

## Chemisches Verhalten der Ameisensäure.

Ameisensäure wird durch Bestrahlung mit ultravioletem Licht rasch zersetzt (THIELE, *B.* 40, 4915; *Z. Ang.* 22, 2482). — Erhitzt man Ameisensäure im geschlossenen Rohr auf 150–160°, so zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser (ENGLER, GRIMM, *B.* 30, 2921). Die gleiche Zersetzung erfolgt, wenn man konz. Ameisensäure mit entwässerter Oxaläure auf 105° oder mit wasserfreiem ameisenurem Kalium oder Natrium auf 150–155° erhitzt (LORIN, *Bl.* [2] 25, 518; *J.* 1876, 515). Natrium- und Kaliumformiat geben beim raschen Erhitzen auf 440° im luftverdünnten Raume Wasserstoff und hauptsächlich oxalsäures Salz, weniger kohlsäures Salz; bei niedriger Temperatur und in Gegenwart von Luft entsteht vorwiegend kohlsäures Salz (DUMAS, STAS, *A. ch.* [2] 73, 122; *A.* 35, 138; PELIGOT, *A. ch.* [2] 73, 220; ERLÉNMEYER, GÜTSCHOW, *C.* 1868, 420; MERZ, WEITH, *B.* 15, 1509). Überführung der Alkaliformiate in Oxalate im luftverdünnten Raum bei 280°: Elektrochemische Werke Bitterfeld, D. R. P. 204895; *C.* 1909 I, 326. Glatte Überführung von Natriumformiat in Natriumoxalat durch Erhitzen von Natriumformiat in Gegenwart von etwa 1% Alkali auf 290–360°: KÖPP & Co., D. R. P. 161512; *C.* 1905 II, 367. Beim Erhitzen von ameisenurem Magnesium, Calcium oder Barium entsteht nur kohlsäures Salz, aber kein oxalsäures (MERZ, WEITH, *B.* 15, 1507); daneben werden Methylalkohol und Formaldehyd gebildet (LIEBEN, PATERNÒ, *A.* 167, 293). Läßt man flüssige Ameisensäure zu schwach erhitztem Calciumcarbid fließen, so erfolgt Zerfall in Wasser und Kohlenoxyd (HAEHN, *B.* 39, 1703; *Ar.* 244, 236). — Von feinverteiltem Rhodium wird Ameisensäure in Wasser-

stoff und Kohlensäure zerlegt; in der gleichen Weise wirken Iridium und Ruthenium, während Palladium und Platin keine Reaktion auslösen (DEVILLE, DEBRAY, *C. r.* **78**, 1782; vgl. SCHADE, *Ph. Ch.* **57**, 18; PIKOS, *Ch. Z.* **32**, 906). Ameisensäure zerfällt beim Überleiten über gefällte, unterhalb Rotglut getrocknete Tonerde bei 200° in Wasser und Kohlenoxyd; beim Überleiten über wasserfreie Thorerde  $ThO_2$  bei 200–350° findet außerdem noch der Zerfall in Wasser und Kohlensäure und Formaldehyd statt, welcher zwischen 250° und 300° vorherrscht (SENDERENS, *C. r.* **148**, 929; *Bl.* [4] **5**, 483). Beim Überleiten über fein verteiltes Nickel bei 100° erfolgt Zerfall in Wasserstoff und Kohlensäure (MAILHE, *Ch. Z.* **33**, 253). — Elektrolyse der Ameisensäure: BOURGOIN, *A. ch.* [4] **14**, 181; **28**, 122; BUNGE, *B. 9*, 1598; *H.* **12**, 415; PETERSEN, *C.* **1897** II, 518; JAHN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **37**, 408; SALZER, *Z. El. Ch.* **8**, 893. Elektrolyse durch Wechselstrom: BROCHET, PETIT, *C. r.* **140**, 442; *Z. El. Ch.* **11**, 451; *A. ch.* [8] **5**, 338. Bei der Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Ameisensäure entstehen Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff (LÖB, *Z. El. Ch.* **12**, 302; vgl. LOSANITSCH, *B.* **42**, 4398). Bei der Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Ameisensäuredampf mit Wasserdampf entstehen Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Methan und Formaldehyd (LÖB, *Z. El. Ch.* **11**, 751; **12**, 302). Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 683. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: VON HEMPTINNE, *Ph. Ch.* **25**, 292.

Die Dämpfe der Ameisensäure lassen sich an der Luft entzünden und brennen mit blauer Flamme (vgl. LIEBIG, *A.* **17**, 70). — Ameisensäure wird durch wasserfreies Eisenchlorid im Sonnenlicht zu Kohlensäure oxydiert (BENRATH, *J. pr.* [2] **72**, 224); in der gleichen Weise wirkt Chinon im Licht (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 97). Infolge ihrer Leichtoxydierbarkeit wirkt Ameisensäure stark reduzierend. — Bei Gegenwart von wenig Schwefelkohlenstoff gibt wasserfreie Ameisensäure mit Brom ein Additionsprodukt, das aber schon in der Kälte in Bromwasserstoff und Kohlensäure zerfällt (HELL, MÜHLHAUSER, *B.* **11**, 245). Bei kurz andauernder Einw. von Salpetersäure auf Ameisensäure entsteht Oxalsäure, bei höherer Temperatur und mit einem Überschuß von Salpetersäure werden Kohlensäure und Wasser gebildet (BALLO, *B.* **17**, 9). Oxydation der Ameisensäure durch Wasserstoffsuperoxyd: DAKIN, *C.* **1908** I, 1259. Einfluß von Katalysatoren auf die Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd: LOEVENHART, KASTLE, *Am.* **29**, 424. Oxydation durch Extrakt tierischer Organe in Gegenwart von  $H_2O_2$ : BATTILLI, *C. r.* **138**, 651. Die Oxydation der Ameisensäure wird durch Kohle, die Ameisensäure in wäbr. Lösung adsorbiert, katalytisch beschleunigt (FREUNDLICH, *Ph. Ch.* **57**, 433, 444, 458). Kinetik der Reaktion mit Permanganat: SCHLOW, *B.* **36**, 2747; SKRABAL, PREISS, *M.* **27**, 503. Fein zerriebenes Quecksilberoxyd löst sich in wasserhaltiger Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur auf; die Lösung hinterläßt beim Eintrocknen im Vakuum über Schwefelsäure eine Krystallmasse, die beim geringsten Erwärmen unter Bildung von Kohlensäure und freier Ameisensäure ameisensaures Quecksilberoxydul liefert (vgl. LIEBIG, *A.* **17**, 74). Erwärmt man Ameisensäure mit Quecksilberoxyd oder Silberoxyd, so erfolgt unter Kohlensäureentwicklung Reduktion zu Metall (vgl. LIEBIG, *A.* **17**, 74). Quecksilberchlorid wird beim Kochen mit Ameisensäure zu Quecksilberchlorür reduziert (vgl. LIEBIG, *A.* **17**, 74). Wasserlösliche Silber- und Quecksilbersalze verhalten sich gegen Ameisensäure wie die entsprechenden Oxyde (vgl. L., *A.* **17**, 74). Gold- und Platinlösungen werden beim Erwärmen mit Ameisensäure nicht reduziert (LIEBIG, *A.* **17**, 74), wohl aber durch ameisensaures Natrium (GÖBEL; vgl. *Gm.* I, 232).

Ameisensäure zerfällt beim Erhitzen mit Zinkstaub in Kohlenoxyd und Wasserstoff (JAHN, *M.* **1**, 679). Beim Überleiten von Ameisensäuredämpfen und Wasserstoff über erhitzte Metalle entsteht Formaldehyd (Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 185932; *C.* **1907** II, 655).

Beim Erwärmen von Ameisensäure oder Formiaten mit konz. Schwefelsäure entweicht reines Kohlenoxyd (DÖBEREINER, *Gm.* I, 232; vgl. LIEBIG, *A.* **17**, 73). Geschwindigkeit der Zersetzung von Ameisensäure in konz. Schwefelsäure: J. MEYER, *Z. El. Ch.* **15**, 506. Zur Zersetzung durch konz. Schwefelsäure vgl. ferner LAMFLOUGH, *C.* **1909** I, 736; VELEY, *Chem. N.* **99**, 175.

Zur Veresterungsgeschwindigkeit der Ameisensäure vgl.: PETERSEN, *C.* **1906** II, 228; SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* **93**, 212; GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **15**, 5. Ameisensäure liefert mit Mercaptanen Ester der Trithioameisensäure (HOLMBERG, *B.* **40**, 1741). Beim Erhitzen von ameisensaurem Calcium mit essigsäurem Calcium entsteht Acetaldehyd (LIMPRICHT, *A.* **97**, 369; vgl. dazu PRIA, *A. ch.* [3] **48**, 113). Benzoylchlorid wirkt auf Natriumformiat unter Entstehung von Benzoesäure, Kohlenoxyd und Natriumchlorid (GERHAEDT, *A.* **87**, 157). Phosgen wirkt auf Natriumformiat bei 140° nach der Gleichung:  $2NaCHO_2 + COCl_2 = CH_2O_2 + CO + CO_2 + 2NaCl$  (OTTO, *B.* **21**, 1267). Beim Erhitzen von ameisensaurem Natrium mit benzolsulfonsäurem Kalium entsteht benzoesaures Natrium (V. MEYER, *A.* **156**, 273). Geschwindigkeit der Reaktion von Ameisensäure mit Anilin und mit o-Toluidin (Bildung von Form-anilid bzw. -toluidin) mit und ohne Katalysator (Pikrinsäure): GOLDSCHMIDT, BRÄUER, *B.* **39**, 97, 102. Ameisensäure verbindet sich mit Dimethylanilin in Gegenwart von  $ZnCl_2$  oder  $HCl$  zu Tetramethyl-p-p'-diaminodiphenylmethan (VOTOČEK, KRAUZ, *B.* **42**,

1604). Ameisensäure liefert beim Erhitzen mit  $\alpha$ -alkylierten Hydroxylaminen  $H_2N \cdot O \cdot R$  Äther der Formhydroxamsäure  $HCO \cdot NH \cdot OR$  (NEF, BIDDLE, *B.* 31, 2721; BIDDLE, *A.* 310, 9; *Am.* 33, 63). Liefert mit Alkylmagnesiumverbindungen  $R \cdot Mg \cdot Halg$  nach der GRIGNARD'schen Methode Aldehyde  $R \cdot CHO$  (HOUBEN, *Ch. Z.* 29, 667).

#### *Biochemisches und physiologisches Verhalten der Ameisensäure.*

Ameisensäure bzw. ihre Salze werden durch die Lebenstätigkeit verschiedener Bakterien in Kohlensäure und Wasserstoff gespalten (HOPPE-SEYLER, *H.* 11, 566; PAKES, JOLLYMAN, *Soc.* 79, 386, 459; OMELIANSKI, *C.* 1904 I, 684; 1905 II, 841).

Die wasserfreie Säure wirkt auf die Haut stark ätzend und ruft die Bildung von Blasen und schließlich von schmerzhaften, eiternden Wunden hervor (vgl. LIEBIG, *A.* 17, 70). Weiteres über das physiologische Verhalten von Ameisensäure und ameisen-sauren Salzen siehe in KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl. Bd. II [Stuttgart 1906], S. 87; ferner in ABDERHALDENS Biochemischem Handlexikon, Bd. I, 2 [Berlin 1911], S. 915.

#### *Verwendung der Ameisensäure.*

Die 25%ige wäbr. Ameisensäurelösung ist officinell. Ameisensäure findet in wäbr.-alkoh. Lösung als Ameisenspirit (Spiritus formicarum) pharmazeutische Verwendung.

Verwendung von Ameisensäure in der Färberei und Druckerei: LAMB, *C.* 1904 I, 128; KAPFF, *C.* 1905 I, 306, II, 858, 1470; ABT, *C.* 1905 II, 583, 1397; 1906 I, 103; PFUHL, *C.* 1906 I, 509. Verwendung von Formiaten als Beizsalzen beim Färben mit Alizarinfarbstoffen: Höchster Farb-w., D. R. P. 133719; *C.* 1902 II, 833.

Ameisensäure besitzt keimtötende Eigenschaften (vgl. JODIN, *C.* 1866, 140) und findet als Konservierungsmittel von Fruchtsäften, Brennerreimaischen usw. Verwendung (OTTO, TOLMACZ, *C.* 1904 I, 829; SEIFERT, *C.* 1904 II, 1163; LANGE, *C.* 1905 II, 1296; JACQUEMIN, *C.* 1906 I, 383; HENNEBERG, *C.* 1906 I, 694; LEBBIN, *Ch. Z.* 30, 1009).

Verwendung von Formiaten zur Darstellung von oxalsauren Salzen (vgl. auch S. 11): GOLDSCHMIDT, D. R. P. 111078; *C.* 1900 II, 549; Elektrochemische Werke Bitterfeld, D. R. P. 144150; *C.* 1903 II, 777; KÖPF & Co., D. R. P. 161512; *C.* 1905 II, 367.

#### *Analytisches.*

**Nachweis.** Ameisensäure gibt in wäbr. Lösung mit einer konz. Natriumdisulfitlösung eine gelbrote Färbung (COMANDUCCI, *C.* 1904 II, 1168; *G.* 36 II, 793). Man digeriert die ameisensäurehaltige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit metallischem Magnesium und prüft dann auf Formaldehyd (FENTON, SISSON, *C.* 1908 I, 1379). Beim vorsichtigen Erhitzen mit äthylschwefelsaurem Kalium tritt der Geruch des Ameisensäureäthylesters auf (CASTELLANA, *R. A. L.* [5] 14 I, 467; *G.* 36 I, 108). Ferner dient zum Nachweis das Verhalten gegen Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid und Silbernitrat (s. S. 12).

**Prüfung auf Reinheit** s. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg., S. 19.

**Quantitative Bestimmung.** Man neutralisiert die Ameisensäure, erwärmt die Lösung mit einem großen Überschuß von Mercurichlorid auf dem Wasserbade und wägt das ausgeschiedene Mercuriochlorid (SCALA, *G.* 20, 394; LIEBEN, *M.* 14, 753; COUTELLE, *J. pr.* [2] 73, 67; FRANZEN, GREVE, *J. pr.* [2] 80, 368); aus dem Gewicht des Mercuriochlorids erhält man dasjenige der Ameisensäure durch Multiplikation mit 0,097726 (FRANZEN, GREVE, *J. pr.* [2] 80, 386). 10 ccm einer 1%igen Ameisensäurelösung werden mit 20 ccm einer 20%igen Mercuriacetatlösung und 70 ccm Wasser gekocht; das nach dem Abkühlen ausfallende Mercurioacetat wird nach dem Trocknen in Salpetersäure gelöst, durch Kochsalz Mercuriochlorid ausgefällt, welches nun getrocknet und gewogen wird (LEYS, *Bl.* [3] 19, 472; vgl. indes COUTELLE, *J. pr.* [2] 73, 69; FRANZEN, GREVE, *J. pr.* [2] 80, 386). Bestimmung durch Reduktion von Mercurichlorid in schwach essigsaurer Lösung bei Gegenwart reichlicher Mengen von Natriumacetat im siedenden Wasserbade und durch jodometrische Bestimmung des unverbrauchten Mercurichlorids: AUERBACH, PLÜDDERMANN, *C.* 1909 I, 688. Man macht Lösungen von Ameisensäure bzw. von ameisen-sauren Salzen mit Alkalilauge schwach alkalisch, gibt zu der siedenden Lösung Permanganatlösung und zersetzt das überschüssige Permanganat durch folgeweise Zugabe von Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure; den Überschuß an Oxalsäure titriert man mit Permanganat zurück (KLEIN, *Ar.* 225, 524; *B.* 39, 2641; vgl.: LIEBEN, *M.* 14, 747; JONES, *Am.* 17, 540). Titrimetrische Bestimmung der Ameisensäure und ihrer Salze mittels  $\frac{1}{10}$ -Kaliumpermanganatlösung in schwefelsaurer Lösung: GROSSMANN, AUFECHT, *B.* 39, 2455. Man kocht 10–20 ccm einer Ameisensäurelösung, die bis 0,5 g enthalten kann, mit 50 ccm einer 6%igen Kaliumdichromatlösung und 10 ccm konz. Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$ –1 Stunde, bringt die Lösung auf 200 ccm und bestimmt in einem abgemessenen Teil jodometrisch die unveränderte Chromsäure (FREYER, *Ch. Z.* 19, 1184). Bestimmung kleiner Mengen Ameisensäure mittels Kaliumdichromats und Schwefel-

säure: NICLOUX, *Bl.* [3] 17, 839. Titrimetrische Bestimmung der Ameisensäure durch Natriumhypobromit-Lösung: RUPP, *Ar.* 243, 71. Bestimmung mittels Jodsäure: BÉHAL, *A. ch.* [7] 20, 413. Gasometrische Bestimmung der Ameisensäure und ihrer Salze durch Zersetzung mit Schwefelsäure und Messung des entwickelten Kohlenoxyds: WEGNER, *Fr.* 42, 427.

Nachweis und Bestimmung von Ameisensäure im käuflichen Eisessig vgl. bei Essigsäure, Syst. No. 158.

Nachweis und Bestimmung von Ameisensäure in Nahrungsmitteln: SMITH, *Am. Soc.* 29, 1236; MERL, *C.* 1908 II, 1639; SCHWARZ, WEBER, *C.* 1909 I, 1199.

*Ameisensäure Salze (Formiate) und salzartige Verbindungen der Ameisensäure mit Metallsalzen.*

Alle ameisen-sauren Salze sind in Wasser leicht löslich; die meisten sind gut krystallisierbar. — Zersetzung von Metallformiaten in Gegenwart von Wasser: RIBAN, *Bl.* [2] 38, 108.

$NH_4CHO_2 + CH_2O_2$ . Sechseckige Tafeln. Löslichkeit in Ameisensäure und in Wasser: GROSCHEFF, *B.* 36, 4351. —  $NH_4CHO_2$ . Monokline (v. LANG, *J.* 1858, 281) Krystalle. D: 1,266 (SCHRÖDER, *B.* 14, 21). Läßt sich aus heißer übersättigter Ameisensäure unverändert umkrystallisieren (REIK, *M.* 23, 1035). F: 114–116° (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 34). Sublimiert und destilliert im Vakuum unzersetzt (REIK, *M.* 23, 1038). Löslichkeit in Wasser: GROSCHEFF, *B.* 36, 4353. Lösungswärme: BERTHELOT, *J.* 1873, 77. Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 51). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 129,5 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 52, 60). Zerfällt bei raschem Erhitzen auf 180° fast völlig in Formamid und Wasser; gleichzeitig entstehen Spuren von Blausäure (ANDREASCH, *B.* 12, 973; vgl. auch HOFMANN, *B.* 15, 980); ein saures Ammoniumsalz entsteht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck nicht (REIK, *M.* 23, 1036). — Verbindung  $C_6H_{15}N$ . B. Entsteht neben höher siedenden Verbindungen  $C_{10}H_{19}N$  (?) und anderen Produkten bei 4–5-stündigem Erhitzen von (1 Tl.) Aceton mit ( $1\frac{1}{2}$  Tl.) Ammoniumformiat auf 200–210° (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 337). Öl. Kp: 155–156°. Starke Base. —  $C_6H_{15}N + HCl$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. —  $(C_6H_{15}N + HCl)_2 + PtCl_4$ . Kleine orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 204°. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Ameisen-saures Hydroxylamin  $NH_3O + CH_2O_2$ . In Wasser leicht lösliche Nadeln (SSABANEJEV, *Kh.* 31, 377; *C.* 1899 II, 32). F: 76°. Löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther, Ligroin. Geht bei längerem Stehen über Calciumchlorid in Formhydroxamsäure über (JONES, OESPER, *Am.* 42, 517). — Hydrazindi-formiat  $N_2H_6(CHO_2)_2$ . Nadeln. Schmilzt bei 128° unter Gasentwicklung (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 40). Äußerst löslich in Wasser, daraus durch absol. Alkohol fällbar.

$LiCHO_2 + H_2O$ . Rhombische (HANDL, *J.* 1859, 324) Prismen (SOUCHAY, GROLL, *J.* 1859, 324; vgl. RAMMELSBERG, *A.* 56, 221). Dichte der ganzen Krystalle: 1,435; Dichte der gepulverten Krystalle: 1,479 (SCHRÖDER, *B.* 14, 21). Ist luftbeständig (SOUCHAY, GROLL; GROSCHEFF, *B.* 36, 1790). Leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol und Äther (SOUCHAY, GROLL). Wird bei 94° wasserfrei. Bei 18° sind in 100 g wäßr. Lösung 27,85 g wasserfreies Salz enthalten (GROSCHEFF, *B.* 36, 1790). Brechungsvermögen der wäßr. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 344. Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* 140, 1339). Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 103. —  $NaCHO_2 + CH_2O_2$ . B. Aus äquimolekularen Mengen neutralem Natriumformiat und Ameisensäure (GROSCHEFF, *B.* 36, 1789). Zerfließliche Nadeln aus Ameisensäure. Verwandelt sich bei 66° in das neutrale Salz und dessen ameisen-saure Lösung. —  $NaCHO_2$ . B. Beim Sättigen von Ameisensäure mit Soda (SOUCHAY, GROLL, *J. pr.* [1] 76, 471). Wird wasserfrei in monoklinen (FOCK, *J.* 1882, 814; v. LANG, *Z. Kr.* 25, 515) Krystallen erhalten (vgl. S., G., *J. pr.* [1] 76, 471; *J.* 1859, 324). D: 1,919 (im Mittel) (SCHRÖDER, *B.* 14, 21). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 253°. Aus der wäßr. Lösung erhält man bei 0° das in Nadeln krystallisierende Trihydrat  $NaCHO_2 + 3H_2O$ ; dieses geht bei 17° in das Dihydrat  $NaCHO_2 + 2H_2O$  und bei 25° in das wasserfreie Salz über (GROSCHEFF, *B.* 36, 1788). Löslichkeit in Wasser: GR., *B.* 36, 1788. Lösungswärme des wasserfreien Salzes: BERTHELOT, *J.* 1873, 77. Brechungsvermögen der wäßr. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 344. Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 99. Natriumformiat absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur 11% Schwefeldioxyd (Höchster Farbw., D. R. P. 212902; *C.* 1909 II, 1095). —  $KCHO_2 + CH_2O_2$ . B. Aus neutralem Kaliumformiat und wasserfreier Ameisensäure (GROSCHEFF, *B.* 36, 1785). Sechseckige Tafeln. Ist sehr hygroskopisch. Bei 95° erfolgt Umwandlung in neutrales Salz und dessen ameisen-saure Lösung, bei 120° Bildung einer klaren Flüssigkeit. Ist bei gewöhnlicher Temperatur schwerer löslich in Wasser als das neutrale Salz. —  $KCHO_2$ . Säulen. F: 157° (GROSCHEFF, *B.* 36, 1784). D: 1,908 (im Mittel) (SCHRÖDER, *B.* 14, 21). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Äther (SOUCHAY, GROLL, *J.* 1859, 323). In

100 g gesättigter wäbr. Lösung sind bei 18° 76,8 g wasserfreies Salz enthalten (GROSCHUFF, B. 36, 1785). Lösungswärme: BERTHELOT, J. 1873, 77. Ist triboluminescent (TRAUTZ, Ph. Ch. 53, 50). Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 1, 102. — Rubidiumformiat. Brechungsvermögen der wäbr. Lösung: KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 344. — Caesiumformiat. Brechungsvermögen der wäbr. Lösung: KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 346.

Cuproformiat  $\text{Cu}_2(\text{CHO}_2)_2$ . B. Man löst Cuprooxyd in Ammoniumformiat-Lösung unter Zusatz von Ammoniak, fügt Alkohol hinzu und fällt mit Ameisensäure (ANGEL, Soc. 89, 347). Farblose Nadeln. Ist in trockenem Zustande längere Zeit haltbar. Wird an feuchter Luft oder durch Wasser unter Bildung von Cuprooxyd und Ameisensäure zersetzt. Gibt mit wäbr. Ameisensäure und verdünnter Schwefelsäure metallisches Kupfer. —  $\text{Cu}_2(\text{CH O}_2)_2 + 4\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ : IOANNIS, C. r. 138, 1499. — Cupriformiat  $\text{Cu}(\text{CHO}_2)_2$ . Krystallisiert aus Wasser je nach der Temperatur, bei der es sich aus der Lösung ausscheidet, wasserfrei oder mit 2 Mol. Wasser oder mit 4 Mol. Wasser (LOSSEN, Voss, A. 266, 36). Aus einer bei 75–85° sehr allmählich verdunstenden Lösung erhält man wasserfreie, sattblaue Krystalle (L., V.); Lösungswärme des wasserfreien Salzes: BERTHELOT, J. 1873, 77. Aus einer bei 50–60° langsam verdunstenden Lösung scheidet sich das Salz  $\text{Cu}(\text{CHO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  in hellblaugrünen, monoklinen (L., V., vgl. v. ZEPHAROVICH, J. 1861, 432) Tafeln aus. Die gewöhnliche Form des Cupriformiats stellt das Tetrahydrat  $\text{Cu}(\text{CHO}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  dar. Dieses krystallisiert monoklin (HEUSSER, Ann. d. Physik 83, 68; J. 1851, 435). Dichte der ganzen Krystalle: 1,795; Dichte der gepulverten Krystalle: 1,811 (SCHRÖDER, B. 14, 23).  $D_4^{20}$ : 1,812 (BRILL, EVANS, Soc. 93, 1445). Lösungswärme des Tetrahydrates: BERTHELOT, J. 1873, 77. Abhängigkeit der Farbe von der Konzentration der wäbr. Lösung: SIDGWICK, TIZARD, Soc. 93, 191. Ist triboluminescent (GERNEZ, C. r. 140, 1339). Geht beim Kochen der wäbr. Lösung an der Luft in das Salz  $\text{Cu}(\text{CHO}_2)_2 + 2\text{Cu}(\text{OH})_2$  über (RIBAN, Bl. [2] 38, 112). —  $\text{Cu}(\text{CHO}_2)_2 + 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ . B. Beim Kochen einer wäbr. Lösung des neutralen Cupriformiats (RIBAN, Bl. [2] 38, 112). Blaßgrünes Pulver. Unlöslich in Wasser. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser langsam unter Bildung von Kohlensäure und Cuprooxyd. —  $[\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2\text{Cu}]_2(\text{O} \cdot \text{CH O})_2$ . Zur Formulierung vgl. WERNER, B. 40, 4447. Grüne Krystalle (VIARD, C. r. 139, 287; Bl. [3] 31, 1140; AVERY, Am. Soc. 28, 1158). —  $\text{ClCuCHO}_2 + 2\text{NH}_3$ . B. Man leitet Ammoniak in die mit 2 g Salmiak versetzte kochende alkoholische Lösung von 3 g Cupriformiat (RICHARDS, WHITRIDGE, Am. 17, 14f). Blaue Prismen. —  $\text{BrCuCHO}_2 + 2\text{NH}_3$ . Blaue Nadeln (RICHARDS, SHAW, Am. 15, 648). —  $\text{CuCl}_2 + \text{LiCl} + \text{CH}_2\text{O}_2$ . Rote prismatische Krystalle. Verwittert rasch (CAMBI, G. 39 I, 364). — Silbersalz. Versuche zur Darstellung: MAUMENÉ, Bl. [3] 9, 580.

$\text{OBe}_2(\text{CHO}_2)_2$ . B. Durch Einw. überschüssiger Ameisensäure auf Berylliumcarbonat, evtl. in Gegenwart einer Spur Wasser (LACOMBE, C. r. 134, 772; vgl. auch TANATAR, KUBOWSKI, C. 1908 I, 102). Krystalle. Sublimiert ohne zu schmelzen. Unlöslich in allen Lösungsmitteln. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. —  $\text{MgBr}_2 + 6\text{CH}_2\text{O}_2$ . B. Durch Einw. von Ameisensäure auf das Diätherat  $\text{MgBr}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (MENSCHUTKIN, C. 1906 II, 1482; 1907 I, 1733; Z. a. Ch. 54, 89). Weiße, sehr zerfließliche Krystalle. F: 88°. Löslichkeit in Ameisensäure: M. Verdünnung der Ameisensäure in der Doppelverbindung durch andere organische Körper: M., C. 1908 I, 1039; Z. a. Ch. 62, 47. —  $\text{Mg}(\text{CHO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen und Oktaeder. Löslich in 13 Tln. Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (SOUCHAY, GEOLL, J. 1859, 324). Brechungsvermögen der wäbr. Lösung: KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 346. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, Ph. Ch. 1, 531. —  $\text{Ca}(\text{CHO}_2)_2$ . Rhombische (HEUSSER, J. 1851, 434; vgl. ferner GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. III [Leipzig 1910], S. 12) Krystalle.  $D$ : 2,015 (im Mittel) (SCHRÖDER, B. 14, 22). Wasser von 0° löst 16%, von 100° 18,29% (STANLEY, Chem. N. 89, 193). Nach v. KRASNICKI (M. 8, 596) lösen sich in 100 Teilen Wasser von t° 16,2978 + (t–0,8) 0,03229 – (t–0,8)² 0,0001254 Teile Salz. Nach LUMSDEN (Soc. 81, 355) lösen sich zwischen 0° und 100° in 100 Tln. Wasser von t° 16,15 + 0,0225 t Teile Salz. Brechungsvermögen der wäbr. Lösung: KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 346; GLADSTONE, HIBBERT, Soc. 71, 825. Lösungswärme: BERTHELOT, J. 1873, 77. Unlöslich in Alkohol und Äther (SOUCHAY, GEOLL, J. 1859, 324). Ist triboluminescent (GERNEZ, C. r. 140, 1339). —  $\text{Sr}(\text{CHO}_2)_2$ . Krystallisiert aus Wasser je nach der Temperatur wasserfrei oder mit 2 Mol. Wasser. Das wasserfreie Salz scheidet sich nach PLATHAN (C. 1898 II, 1009) oberhalb 71,9°, nach ALEXATT (Z. Kr. 32, 505) oberhalb 65° aus, krystallisiert in Formen des rhombischen Systems (ALEXATT; vgl. ferner GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. III [Leipzig 1910], S. 14) und hat das spezifische Gewicht 2,6975 (ALEXATT), 2,667 (SCHRÖDER, B. 14, 22). Lösungswärme: BERTHELOT, J. 1873, 77. Unterhalb 55° (ALEXATT, Z. Kr. 32, 504) wird das Salz  $\text{Sr}(\text{CHO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  erhalten, und zwar in rhombischen (PASTEUR, J. 1850, 393; ALEXATT, Z. Kr. 32, 504; vgl. ferner GROTH, Chemische Krystallographie, Bd. III [Leipzig 1910], S. 18) Krystallen. Zur Hemiedrie derselben: HEUSSER, J. 1851, 434; GERNEZ, J. 1868, 1. Dichte des wasserhaltigen Salzes: 2,250 (SCHRÖDER, B. 14, 22), 2,2549 (ALEXATT). Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 100°: STANLEY, Chem. N. 89, 193. Brechungsvermögen der wäbr. Lösung: KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 346;

GLADSTONE, HIBBERT, *Soc.* 71, 825. Lösungswärme: BERTHELOT, *J.* 1873, 77. Unlöslich in Alkohol und Äther (SOUGHAY, GROLL, *J.* 1859, 324). Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* 140, 1339). Leitfähigkeit und Ionisation in Abhängigkeit von Temperatur und Verdünnung: JONES, JACOBSON, *Am.* 40, 379. —  $2Sr(CHO_2)_2 + Cu(CHO_2)_2 + 8H_2O$ . Triklone (ZEPHAROVICH, *J.* 1861, 432) Krystalle (HEUSSER, *J.* 1851, 436; LOSSEN, VOSS, *A.* 266, 50). Dichte des wasserhaltigen Salzes: 2,132; Dichte des wasserfreien Salzes: 2,612 (SCHRÖDER, *B.* 14, 24). —  $Ba(CHO_2)_2$ . Rhombische (HEUSSER, *J.* 1851, 434; vgl. ferner GROTH, *Chemische Krystallographie*, Bd. III [Leipzig 1910], S. 15) Krystalle.  $D: 3,212$  (im Mittel) (SCHRÖDER, *B.* 14, 22). In 100 Tln. Wasser von  $t^\circ$  lösen sich  $27,7744 + (t-1)0,0236743 + (t-1)^2 0,0063622 - (t-1)^3 0,000060122$  Teile Salz (KRASNICKI, *M.* 8, 598). Wasser von  $0^\circ$  löst 30,28%, von  $100^\circ$  48,88% (STANLEY, *Chem.* N. 89, 193). Brechungsvermögen der wäbr. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 346; GLADSTONE, HIBBERT, *Soc.* 71, 825. Lösungswärme: BERTHELOT, *J.* 1873, 77. 100 g absoluter Alkohol lösen 0,0063 g Salz (HABERLAND, *Fr.* 38, 221). Leitfähigkeit und Ionisation in Abhängigkeit von Temperatur und Verdünnung: JONES, JACOBSON, *Am.* 40, 382. —  $NO_3 \cdot BaCHO_2 + 2H_2O$ . Krystalle (INGENHOES, *B.* 12, 1680). —  $2Ba(CHO_2)_2 + Cu(CHO_2)_2$ . *B.* Aus dem Salz  $2Ba(CHO_2)_2 + Cu(CHO_2)_2 + 4H_2O$  (s. u.) bei mäßigem Erwärmen (LOSSEN, VOSS, *A.* 266, 41). Krystallisiert bei sehr allmählichem Eindunsten seiner wäbr. Lösung bei  $40-55^\circ$  in körnblumblauen rhombischen (L., V.) Prismen. —  $2Ba(CHO_2)_2 + Cu(CHO_2)_2 + 4H_2O$ . Grüne triklone (FRIEDLÄNDER, *Z. Kr.* 3, 182) Tafeln (HEUSSER, *J.* 1851, 436).  $D: 2,747$  (SCHRÖDER, *B.* 14, 24). Wird ein Krystall mäßig erwärmt, so geht er, ohne seine Gestalt zu ändern und seinen Glanz zu verlieren, in das blaue, wasserfreie Salz  $2Ba(CHO_2)_2 + Cu(CHO_2)_2$  über (L., V., *A.* 266, 41).  $Zn(CHO_2)_2 + 2H_2O$ . Monokline (HEUSSER, *J.* 1851, 435) Krystalle.  $D^{20}: 2,1575$  (CLARKE, *B.* 12, 1399). Zeigt wasserhaltig das spezifische Gewicht 2,205 und wasserfrei 2,368 (SCHRÖDER, *B.* 14, 23). Lösungswärme: BERTHELOT, *J.* 1873, 77. Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* 140, 1339). Unlöslich in absolutem Alkohol; dadurch geeignet zur Trennung von den Zinksalzen der homologen Säuren. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf  $175^\circ$  unter Bildung von Wasserstoff, Kohlensäure und wenig Kohlenoxyd (RIBAN, *Bl.* [2] 38, 110). —  $Zn(CHO_2)_2 + 2Ba(CHO_2)_2 + 4H_2O$  (FRIEDLÄNDER, *Z. Kr.* 3, 184). Triklone (HEUSSER, *J.* 1851, 435; *Fr.*, *Z. Kr.* 3, 183) Krystalle (vgl. auch LOSSEN, VOSS, *A.* 266, 43). —  $Cd(CHO_2)_2 + 2H_2O$ . Krystalle.  $D^{20}: 2,429$  (CLARKE, *B.* 12, 1399).  $D: 2,441$  (im Mittel) (SCHRÖDER, *B.* 14, 22). Brechungsvermögen der wäbr. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 346. —  $Cd(CHO_2)_2 + Ba(CHO_2)_2 + 2H_2O$  (LOSSEN, VOSS, *A.* 266, 49). Monokline (BRIO, *J.* 1866, 299; vgl. HANDL, *J.* 1859, 325) Krystalle.  $D^{17}: 2,724$  (CLARKE, *B.* 12, 1399). — Mercuroformiat  $Hg_2(CHO_2)_2$ . *B.* Man löst Quecksilberoxyd in kalter Ameisensäure und erwärmt die erhaltene Lösung bis zur beginnenden Gasentwicklung (GÖBEL; vgl. LIEBIG, *A.* 3, 208). Bildungswärme: VARET, *C. r.* 140, 1641; *Bl.* [3] 33, 955. Glänzende Schuppen. Löslich in 250 Teilen Wasser von  $17^\circ$ . Zersetzt sich vollständig beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Quecksilber, Ameisensäure und Kohlensäure (GÖBEL; vgl. LIEBIG, *A.* 3, 207). — Mercuriformiat. Vgl. darüber LIEBIG, *A.* 3, 207; 17, 74; VARET, *C. r.* 140, 1642; *Bl.* [3] 33, 957.

$ClAl(CHO_2)_2 + CH_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Durch Erhitzen von sublimiertem  $AlCl_3$  mit gewöhnlicher Ameisensäure (BENRATH, *J. pr.* [2] 72, 232). Weißes, lockeres, zerfließliches Pulver. Reagiert stark sauer. Leicht löslich in Wasser unter schwacher Trübung; löslich in Alkohol; unlöslich in Äther und Ameisensäure. — Thalloformiat  $TlCHO_2$ .  $F: 95^\circ$ . In 1 ccm Wasser bei  $10^\circ$  sind 5 g löslich (CLERICI, *R. A. L.* [5] 16 I, 191; vgl. KUHLMANN, *A.* 126, 77; *J.* 1862, 189). — Thalliformiat  $Tl(CHO_2)_3$ . Monokline (STEINMETZ; vgl. GROTH, *Chemische Krystallographie*, Bd. III [Leipzig 1910], S. 25) Krystalle (RABE, STEINMETZ, *Z. a. Ch.* 37, 97).

$HO \cdot Sc(CHO_2)_2 + H_2O$ . Krystalle. Löslich in heißem Wasser und Alkohol (CROOKES, *C.* 1908 II, 385; 1909 I, 1145; *Z. a. Ch.* 61, 364). —  $Y(CHO_2)_3 + 2H_2O$ . Nadeln (CLEVE, *Bl.* [2] 21, 346). —  $La(CHO_2)_3$ . Wenig lösliches Krystallpulver (CL., *Bl.* [2] 21, 199). —  $Ce(CHO_2)_3$ . Krystallpulver. 100 g bei  $13^\circ$  gesättigter wäbr. Lösung enthalten 0,398 g Salz, 100 g bei  $75,3^\circ$  gesättigter wäbr. Lösung enthalten 0,374 g Salz (WOLFF, *Z. a. Ch.* 45, 105). —  $Di(CHO_2)_3$  (Di: Gemisch von Neodym und Praseodym). Violettes, wenig lösliches Pulver.  $D: 3,43$  (CLEVE, *Bl.* [2] 43, 365). —  $Sm(CHO_2)_3$ . Pulver.  $D: 3,733$ . Wenig löslich in Wasser (CL., *Bl.* [2] 43, 171). — Terbiumformiat. Amorph. 100 Tle. Wasser lösen 1,8 Tle. (POTRATZ, *Chem. N.* 92, 4). —  $Er(CHO_2)_3 + 2H_2O$ . Rote Krystalle (aus Wasser) (CLEVE, *C. r.* 91, 382). —  $Yb(CHO_2)_3 + 2H_2O$ . Nadelchen. Sehr leicht löslich. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei (MARIGNAC, *Chem. N.* 38, 213; A. CLEVE, *Z. a. Ch.* 32, 155).

$Th(CHO_2)_4 + 2H_2O$  (?). Tafeln (CHYDENIUS, *Ann. d. Physik* 119, 54). —  $Th(CHO_2)_4 + 3H_2O$ . Abgeplattete Prismen. Verliert über Schwefelsäure  $2H_2O$ , das dritte bei  $100^\circ$  (CLEVE, *Bl.* [2] 21, 122).

Stannoformiat  $Sn(HCO_2)_2$ . *B.* Bei längerem Kochen von 100 ccm Ameisensäure mit 55 g granuliertem Zinn (COLONNA, *G.* 35 II, 225). Aus frisch gefällttem  $Sn(OH)_2$  und

30–40% iger Ameisensäurelösung (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* 31, 608). Tafelförmige Krystalle. Erweicht gegen 140–150° (C.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ameisensäure (C.). Zersetzt sich bei ca. 180° unter Bildung von Zinnoxid, Zinnoxidul, Kohlensäure, Formaldehyd, welcher hauptsächlich als Polyoxymethylen auftritt, sowie Ameisensäuremethylester (G., D. R. P. 183856; *C.* 1907 I, 1648). Nimmt an der Luft Sauerstoff unter Bildung von Stannverbindungen auf (G., *Ch. Z.* 31, 608). Zerfällt in Gegenwart von Wasser an der Luft unter Bildung von Stannoxhyd (C.). Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 175° entstehen Stannoxhyd, Ameisensäure, Kohlensäure und Wasserstoff (RIBAN, *Bl.* [2] 38, 110, 111). —  $\text{Pb}(\text{CHO}_2)_2$ . Rhombische (HEUSSER, *J.* 1851, 434; vgl. ferner GROTH, *Chemische Krystallographie*, Bd. III [Leipzig 1910], S. 16) Säulen oder Nadeln. D: 4,56 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17), 4,571 (im Mittel) (SCHRÖDER, *B.* 14, 22). Löslich in 63 Teilen Wasser von 16° und in  $5\frac{1}{2}$  Teilen siedendem Wasser (BARFOED, *Z.* 1870, 272); Lösungswärme: BERTHELOT, *J.* 1873, 77. Unlöslich in Alkohol (Unterschied von Bleiacetat). Das trockne Salz zersetzt sich bei Sauerstoffausschluß bei 190° in Blei, Kohlensäure und Wasserstoff (HEINTZ, *J.* 1856, 558). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Ameisensäure (B.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 175° unter Bildung von Kohlensäure, Wasserstoff und Bleicarbonat (RIBAN, *Bl.* [2] 38, 110). —  $3\text{Pb}(\text{CHO}_2)_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Schwer löslich in Wasser (LUCIUS, *A.* 103, 115). —  $\text{Pb}(\text{CHO}_2)_2 + \text{PbO}$ . Prismen. Löslich in 58,5 Tln. kaltem Wasser und in 10 Tln. siedendem Wasser. Unlöslich in Alkohol. Die wäbr. Lösung reagiert stark alkalisch (BARFOED, *Z.* 1870, 273). —  $\text{Pb}(\text{CHO}_2)_2 + 2\text{PbO}$ . Nadeln. Löslich in 25,5 Tln. kaltem und 7,5 Tln. siedendem Wasser. Die wäbr. Lösung reagiert stark alkalisch (BARFOED, *Z.* 1870, 273). —  $\text{Pb}(\text{CHO}_2)_2 + 3\text{PbO}$ . Löslich in 90 Tln. kaltem Wasser (BARFOED, *Z.* 1870, 273).

$\text{O}_4\text{V}_2(\text{CHO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (?). B. Durch Auflösen von  $\text{V}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  in Ameisensäure und Eindampfen der Lösung (GAIN, *A. ch.* [8] 14, 268) Azurblaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

$\{\text{Cu}[(\text{AsO}_2)_2\text{Cu}]_2(\text{O} \cdot \text{CHO})_2\}$  s. S. 14. —  $\text{Bi}(\text{CHO}_2)_3$ . B. Aus Wismut und Ameisensäure (COLONNA, *G.* 35 II, 227). Nadeln. Sehr wenig löslich in Ameisensäure. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Hexaquochromformiat  $[\text{Cr}(\text{OH})_6](\text{O} \cdot \text{CHO})_3$ . B. Aus Dihydroxotetraquochromsulfat  $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{OH})_4]_2\text{SO}_4$  mit Ameisensäure (D: 1,2) (WERNER, *B.* 41, 3452). Graugrüne Krystalle. Die konz. wäbr. Lösung ist im auffallenden Licht blau, im durchfallenden Licht rot, die verdünnte Lösung grün. — Hexaformiato-trichromisalze existieren in Form von primären, sekundären und tertiären Salzen, nämlich  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]\text{Ac}$  (Hexaformiato-dihydroxo-trichromisalze),  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{OH})_5(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]\text{Ac}_2$  (Hexaformiato-hydroxo-aquo-trichromisalze) und  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]\text{Ac}_3$  (Hexaformiato-diaquo-trichromisalze). Hexaformiato-dihydroxo-trichromihydroxyd  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$  und zugehörige Salze. B. Das Monoformiat entsteht durch Erhitzen von frisch gefälltem Chromhydroxyd mit Ameisensäure (D: 1,15–1,2) auf dem Wasserbad (WERNER, *B.* 41, 3454; vgl. HÄUSSERMANN, *J. pr.* [2] 50, 383). Das Chlorid entsteht durch Lösen von Chromhydroxyd in einem Gemisch von 1 Mol.-Gew. Salzsäure und 6 Mol.-Gew. Ameisensäure und Eindampfen auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation (WER., *B.* 41, 3456). Das Monoformiat entsteht durch Erhitzen von Chromtrioxyd mit wäbr. Ameisensäure (WEINLAND, DINKELACKER, *B.* 42, 3017). Man erhält die freie Base aus dem Nitrat (s. u.) durch Ammoniak. Sie krystallisiert in hellgrünen Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Die wäbr. Lösung ist ganz schwach alkalisch (WER., *B.* 41, 3458). — Chlorid  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]\text{Cl} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Lauchgrüne Nadeln. Verliert bei 65–70° 1 Mol. Wasser. Die wäbr. Lösung reagiert neutral (WER., *B.* 41, 3455). — Bromid  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]\text{Br} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Blaßgrüne Nadelchen. Bei 70° entweicht 1 Mol. Wasser (WER., *B.* 41, 3456). — Jodid  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]\text{I} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelgrüne Nadeln. Verliert bei 70° 1 Mol. Wasser (WER., *B.* 41, 3456). — Sulfat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Hellgrüne Nadelchen. Verliert bei 70° 1 Mol. Wasser. Sehr wenig löslich in Wasser (WER., *B.* 41, 3457). — Dithionat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]_2\text{S}_2\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Hellgrüne Nadelchen. Verliert bei 70° 1 Mol. Wasser. Schwer löslich in Wasser (WER., *B.* 41, 3457). — Nitrat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]\text{NO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelgrüne Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Die wäbr. Lösung ist im auffallenden Licht grün, im durchfallenden Licht tiefrot. Sie reagiert neutral (WER., *B.* 41, 3455). — Formiat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]\text{O} \cdot \text{CHO} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Mattgrüne Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 100–105° 4 Mol. Wasser (WER., *B.* 41, 3454; vgl. HÄUSSERMANN, *J. pr.* [2] 50, 383). — Chloraurat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]\text{AuCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelgelbgrüne Krystalle (WER., *B.* 41, 3458). — Hexaformiato-hydroxo-aquo-trichromchromat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{OH})_5(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]\text{CrO}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Lösen von 1 Mol.-Gew. Hexaformiato-dihydroxo-trichromformiat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]\text{O} \cdot \text{CHO} + 5\text{H}_2\text{O}$  in einer konz. Lösung von 3 Mol.-Gew. Chromtrioxyd (WEINLAND, DINKELACKER, *B.* 42, 3018). Dunkelolivgrüne Prismen. — Hexaformiato-diaquo-trichromi-chlorid-chromat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]\text{Cl}(\text{CrO}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus dem Hexaformiato-dihydroxo-trichromformiat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CHO})_6]\text{O} \cdot \text{CHO} + 5\text{H}_2\text{O}$  und Chromtrioxyd in verdünnter

Salzsäure (WEINL., D., B. 42, 3018). Grüne Nadeln. — Hexaformiato-diaquo-trichromi-triformiat  $[Cr_3(OH)_2(O \cdot CHO)_6](O \cdot CHO)_3 + 4H_2O$ . B. Aus wasserfreier Ameisensäure und Hexaformiato-dihydroxo-trichromiformiat (s. o.), das durch Erwärmen auf 60° möglichst entwässert ist (WEINL., D., B. 42, 3017). Grünes Pulver. Gibt an feuchter Luft Ameisensäure ab.

$Mn(CHO_2)_2 + 2H_2O$ . Monokline (HEUSSER, J. 1851, 435; HANDL, J. 1861, 431; LOSSEN, Voss, A. 266, 35) Krystalle. Dichte des wasserhaltigen Salzes: 1,953 (im Mittel); Dichte des entwässerten Salzes: 2,205 (SCHRÖDER, B. 14, 23) — Ferroformiat  $Fe(CHO_2)_2 + 2H_2O$ . Grüne Krystalle. Wenig löslich in Wasser (SCHEURER-KESTNER, Bl. 1863, 345; J. 1863, 258). — Ferriformiat  $Fe(CHO_2)_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . B. Aus frisch gefälltem Eisenoxydhydrat durch Ameisensäure (SCHEURER-KESTNER, Bl. 1863, 346; J. 1863, 258; vgl. LUDWIG, Ar. 157, 1). Gelbe Krystalle (SCH.-K.). — Hexaformiato-dihydroxo-diaquo-triferri-formiat  $[Fe_3(OH)_2(OH)_2(O \cdot CHO)_6]O \cdot CHO + 2H_2O$ . B. Man löst frisch gefälltes, feuchtes Eisenhydroxyd auf dem Wasserbade in 50%iger Ameisensäure (D: 1,124), filtriert heiß, dampft das Filtrat auf 7° Bé ein und läßt erkalten (BELLONI, Ar. 247, 126). Kupferrote Nadeln. Verliert beim Trocknen im Vakuum 2 Mol. Krystallwasser. Zersetzt sich bei 100° bis 105° unter Verlust von Wasser und Ameisensäure und Übergang in Eisenoxydhydrat bzw. Eisenoxyd. Löst sich in kaltem Wasser zu einer sauer reagierenden, rotbraunen Flüssigkeit. Die wäbr. Lösung kann ohne wesentliche Zersetzung längere Zeit gekocht werden; in der Kälte scheidet sie an der Luft allmählich ein basisches Formiat  $Fe(OH)_2CHO_2$  ab. Geht bei der Einw. von konz. Salzsäure in  $ClFe(CHO_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$  über. —  $ClFe(CHO_2)_2$ . B. Aus Ferrochlorid in Ameisensäure durch Salpetersäure (SCH.-K., Bl. 1863, 348; J. 1863, 258). Aus sublimiertem  $FeCl_3$  und wasserfreier Ameisensäure (ROSENHEIM, MÜLLER, Z. a. Ch. 39, 186; BENRATH, J. pr. [2] 72, 229). Durch allmähliches Eintragen von Hexaformiato-dihydroxo-diaquo-triferri-formiat (s. o.) in konz. Salzsäure (BELLONI, Ar. 247, 128). Gelbe Krystalle. Hat lufttrocken  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser (SCH.-K.; R., M.; BEL.). Enthält nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser (BEN.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (BEL.). Beim Erhitzen färben sich die Krystalle rotbraun (BEN.). Bei längerem Kochen mit Wasser fällt ein wahrscheinlich basisches Salz aus (BEN.). —  $Fe_2(CHO_2)_3(NO_3)(OH)_2 + 3H_2O$ . B. Aus Ferroformiat durch Salpetersäure (SCH.-K., Bl. 1863, 347; J. 1863, 258). Krystalle, die im durchfallenden Lichte rot und im auffallenden gelb erscheinen. Zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von nitrosen Gasen. —  $(HO)_2FeCHO_2$ . B. Scheidet sich aus der wäbr. Lösung des Hexaformiato-dihydroxo-diaquo-triferri-formiats beim Stehen an der Luft ab (BELLONI, Ar. 247, 127). Ziegelrotes Pulver. Gibt beim Aufbewahren Ameisensäure ab. — Ferridimethylatformiat  $(CH_3 \cdot O)_2FeCHO_2$ . B. Man löst Eisendraht in starker Ameisensäure, zieht das durch Eindampfen erhaltene Ferroformiat mit Methylalkohol in einer Kohlensäure-Atmosphäre aus und überläßt die erhaltene Lösung der Luftoxydation (HOFMANN, BUGGE, B. 40, 3765). Hellgelbe Nadeln. Löslich in Wasser unter Abscheidung roter Flocken. —  $(HO)_2FeCHO_2 + Fe(OH)_2$ . B. Bei der Oxydation des Ferroformiats durch Luftsauerstoff (SCH.-K., Bl. 1863, 346; J. 1863, 258). Gelb. —  $Co(CHO_2)_2 + 2H_2O$  (vgl. LOSSEN, Voss, A. 266, 45). D<sup>22</sup>: 2,1286 (CLARKE, STALLO, B. 11, 1505). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 5,03 Teile wasserhaltigen Salzes (L., V.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 175° im Rohr unter Bildung von Wasserstoff, Kohlensäure und wenig Kohlenoxyd (RIBAN, Bl. [2] 38, 110). —  $Co(CHO_2)_2 + 2Ba(CHO_2)_2 + 4H_2O$ . Rötlich violette, trikline (L., V., A. 266, 44) Krystalle. —  $Ni(CHO_2)_2 + 2H_2O$ . D<sup>22</sup>: 2,1547 (CLARKE, STALLO, B. 11, 1505). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 175° im Rohr unter Bildung von Wasserstoff, Kohlensäure und wenig Kohlenoxyd (RIBAN, Bl. [2] 38, 110). —  $Ni(CHO_2)_2 + 2Ba(CHO_2)_2 + 4H_2O$ . Apfelgrüne Krystalle (L., V., A. 266, 46).

#### Ester der Ameisensäure.

**Methylester der Ameisensäure, Methylformiat  $C_2H_4O_2 = HCO_2 \cdot CH_3$ .** B. Beim Sättigen eines Gemisches von Ameisensäure und Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (PERKIN, Soc. 45, 490; J. pr. [2] 32, 537). Beim Eintragen von wasserfreiem Chlorcalcium in ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Ameisensäure und Methylalkohol (THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen Bd. IV, S. 201). Bei der Destillation von Schwefelsäuredimethylester mit Natriumformiat (DUMAS, PELIGOT, A. 15, 35) in sehr geringer Menge (VOLHARD, A. 176, 133). Beim Erhitzen von Stannoformiat auf ca. 180°, neben anderen Produkten (GOLDSCHMIDT, Ch. Z. 31, 608; D. R. P. 183856; C. 1907 I, 1648). Entsteht in guter Ausbeute bei der Einw. von Aluminium- oder Magnesiummethyleat auf Polyoxymethylen (TISCHTSCHENKO, Ж. 38, 389; C. 1906 II, 1309). Entsteht in geringer Menge bei der trocknen Destillation des Holzes und findet sich daher im rohen Methylalkohol (MABERY, Am. 5, 257). — Darst. Man läßt zu 100 Tln. Calciumformiat allmählich 130 Tle. Methylalkohol fließen, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, gibt den hierbei überdestillierenden Anteil zu der ursprünglichen Flüssigkeit, digeriert einige Zeit und destilliert auf dem Wasserbade (VOLHARD, A. 176, 133). Man gibt

zu trockenem Natriumformiat ein Gemisch von wäßr. Salzsäure (äquimolekulare Menge) und von Methylalkohol (geringer Überschuß) unter Kühlung durch kaltes Wasser, erwärmt allmählich auf dem Wasserbade zum Sieden, indem man die Dämpfe zunächst einen Rückflußkühler, dessen Kühlwasser nicht erneuert wird, und dann einen abwärts gerichteten Kühler, der sorgfältig gekühlt wird, passieren läßt, und rektifiziert das Destillat nach dem Schütteln mit einigen Tropfen Natronlauge (BARDY, BORDET, *A. ch.* [5] 16, 562). Man sättigt ein gekühltes Gemisch von 306 g Ameisensäure und 225 g Methylalkohol mit Chlorwasserstoff, vermischt am nächsten Tage mit dem halben Vol. Wasser und destilliert aus dem Wasserbade. Das Destillat wäscht man mit konz. Pottaschelösung; dann destilliert man abermals aus dem Wasserbade, trocknet mit  $P_2O_5$  und fraktioniert (YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1195).

Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen durch flüssige Luft.  $F$ :  $-100,4^\circ$  (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 33, 638).  $Kp_{715}$ :  $30,4^\circ$  (VOLHARD, *A.* 176, 135);  $Kp_{760}$ :  $32,3^\circ$  (SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 12, 41),  $32-32,5^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 45, 490; *J. pr.* [2] 32, 538),  $31,8^\circ$  (YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1196);  $Kp_{760,8}$ :  $31,6-32,4^\circ$  (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 9, 1928). Dampftension: YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1198.  $D_0^\circ$ : 0,9928 (VOL., *A.* 176, 135);  $D_1^\circ$ : 0,99839 (ELSÄSSER, *A.* 218, 311);  $D_2^\circ$ : 1,00320;  $D_{100}^\circ$ : 0,98674 (Y., TH., *Soc.* 63, 1196);  $D_2^\circ$ : 0,9990;  $D_{100}^\circ$ : 0,9631 (WALDEN, *Ph. Ch.* 65, 134);  $D_{100}^\circ$ : 0,98239;  $D_{100}^\circ$ : 0,96948 (PERKIN, *Soc.* 45, 490; *J. pr.* [2] 32, 537);  $D_{100}^\circ$ : 0,9797 (GRODZKI, KRÄMER, *B.* 9, 1928);  $D_{100}^\circ$ : 0,9566 (R. SCHIFF, *A.* 220, 106). Ausdehnung: ELSÄSSER, *A.* 218, 312. Molekulare Siedepunkterhöhung: 15,8 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* 18, 512). Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 65, 134; 66, 395, 427; vgl. I. TRAUBE, *Ann. d. Physik* [4] 22, 540; *Ph. Ch.* 68, 293. Verdampfungswärme: BROWN, *Soc.* 83, 993. Molekulare Verbrennungswärme für dampfförmigen Ameisensäuremethylester: 238,4 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *A. ch.* [5] 23, 204), 241,21 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343), für flüssigen Ameisensäuremethylester: 233,2 Cal. (BERTHELOT, DELÉPINE, *C. r.* 130, 1048). Kritische Konstanten: YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1199. Magnet. Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. Magnet. Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 159. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308.

Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 685. — Bei der Chlorierung im Sonnenlicht entsteht zunächst Chlorameisensäuremethylester und schließlich Perchlormethylformiat (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 99, 209, 305, 468; vgl. HENRY, *B.* 6, 742). — Ameisensäuremethylester liefert bei der Einw. auf die ätherische Lösung von tert.-Butylmagnesiumchlorid bei  $-10^\circ$  bis  $-15^\circ$  Trimethyläthylalkohol neben etwas Trimethylacetaldehyd (BOUVEAULT, *C. r.* 138, 1108).

Trimethylester der Orthoameisensäure, Orthoameisensäuremethylester, Trimethylorthoformiat, Trimethoxy-methan  $C_4H_{10}O_3 = HC(O \cdot CH_3)_3$ . *B.* Aus Methylalkohol, Chloroform und Natrium (DEUTSCH, *B.* 12, 117). — Flüssig.  $Kp$ :  $101-102^\circ$ . Spez. Gew.: 0,974 bei  $23^\circ$  (D.). Verbrennungswärme für den dampfförmigen Ester bei konstantem Druck: 599,18 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343).

Äthylester der Ameisensäure, Äthylformiat  $C_3H_6O_2 = HCO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man destilliert ein Gemenge von 6 Teilen 90%igem Äthylalkohol, 7 Tln. Natriumformiat und 10 Tln. konz. Schwefelsäure (DÖBEREINER, *A.* 3, 145). Man destilliert Oxalsäureäthylester mit entwässerter Oxalsäure (LÖWIG, *J. pr.* [1] 83, 130; *J.* 1861, 599; LÖBIN, *Bl.* [2] 49, 344). Beim Erhitzen von Oxalsäuremonoäthylester mit Glycerin auf  $100^\circ$  (CHURCH, *J. pr.* [1] 69, 316). Man erhitzt Glycerin, Oxalsäure und Äthylalkohol am Rückflußkühler und destilliert einige Zeit nach der Zersetzung der Oxalsäure (LÖBIN, *Bl.* [2] 5, 12). 9 Tle. Stärke werden mit 29 Tln. Braunstein (von 85% Gehalt) gemischt und mit einem Gemenge von 28 Tln. Schwefelsäure, 5 Tln. Wasser und 15 Tln. Äthylalkohol (85%) übergossen (STINDE, *Dinglers Polytechnisches Journal* 181, 402). — Darst. Man sättigt ein Gemisch von Äthylalkohol und Ameisensäure mit Chlorwasserstoff, läßt über Nacht stehen, verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser und destilliert auf dem Wasserbade (YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1202).

Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Erstarrt beim Abkühlen durch flüssige Luft.  $F$ :  $-78,9^\circ$  (GUTTMANN, *Am. Soc.* 29, 346). —  $Kp_{760,5}$ :  $53,4-53,6^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 106);  $Kp_{760}$ :  $54,4^\circ$  (ELSÄSSER, *A.* 218, 315),  $54,3^\circ$  (YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1203). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: NAOCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 64; YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1204. —  $D_0^\circ$ : 0,9445 (GARTENMEISTER, *A.* 233, 251);  $D_1^\circ$ : 0,93757 (EL., *A.* 218, 315), 0,94801 (Y., TH., *Soc.* 63, 1204);  $D_{100}^\circ$ : 0,92987;  $D_{100}^\circ$ : 0,91881 (PERKIN, *Soc.* 45, 489; *J. pr.* [2] 32, 537);  $D_{100}^\circ$ : 0,9064 (BRÜHL, *A.* 203, 365);  $D_{100}^\circ$ : 0,9078 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* 123, 551);  $D_{100}^\circ$ : 0,87305 (R. SCHIFF, *A.* 220, 106). Dichten von  $0^\circ$  bis  $51,94^\circ$ : NAOCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 64. Ausdehnung: ELSÄSSER, *A.* 218, 315. — Löst sich in 9 Tln. Wasser bei  $18^\circ$  (übernommen aus 3. Aufl. dieses Handbuchs, Bd. I, S. 396). — Molekulare Siedepunkterhöhung: 21,2 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* 18, 512). —  $n_D^{20}$ : 1,35800;  $n_D^{25}$ : 1,36420;  $n_D^{30}$ : 1,36782 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* 123, 551). Brechungsvermögen des dampfförmigen Äthylformiat: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 324, 360.

Molekulares Brechungsvermögen: ELJKMAN, *R.* 12, 276. Absorptionsspektrum: SPBING, *R.* 16, 1. — Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, *A.* 223, 75. Binnendruck: I. TRAUBE, *Ann. d. Physik* [4] 22, 540; *Ph. Ch.* 68, 293. Verdampfungswärme: R. SCH., *A.* 234, 343; JAHN, *Ph. Ch.* 11, 790; BROWN, *Soc.* 83, 993. Molekulare Verbrennungswärme für dampfförmigen Ameisensäureäthylester bei konstantem Druck: 388,0 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *A. ch.* [5] 23, 207), 400,06 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343), für flüssigen Ameisensäureäthylester bei konstantem Volum 391,4 Cal., bei konstantem Druck 391,7 Cal. (BERTHELOT, DELÉPINE, *C. r.* 130, 1048). Kritische Konstanten: Y., *Th.*, *Soc.* 63, 1204. — Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. Magnet. Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576. Dielektrizitätskonstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 315; DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 164. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 322.

Wird bei 300° in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Äthylen, Wasserstoff und Wasser gespalten (ENGLEB, GRIMM, *B.* 30, 2921). Zersetzung durch elektrische Schwingungen: v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 295. — Wird von Wasser allmählich in Ameisensäure und Äthylalkohol zerlegt (DÖBEREINER, *A.* 3, 145). — Bei der Einw. von Natrium entstehen ameisen-saures Natrium, Natriumalkoholat, Äthylalkohol, Kohlenoxyd, Wasserstoff und ein braunes Harz (GREINER, *Z.* 1868, 460; vgl. FREER, SHERMAN, *Am.* 18, 581). Natriumalkoholat zerlegt den Ester in Kohlenoxyd und Alkohol (GEUTHER, *Z.* 1868, 655). Natriumamid reagiert heftig unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von Natriumformiat und Natriumformamid (TITHERLEY, *Soc.* 81, 1521). Beim Einleiten von Chlorgas in Ameisensäureäthylester entsteht Ameisensäure- $\alpha$ -dichloräthylester  $HCO \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CH_3$  (MALAGUTI, *A.* 32, 39); durch anhaltendes Behandeln mit Chlor im Sonnenlicht geht der Ameisensäureäthylester in Perchlorameisensäureäthylester  $ClCO \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$  über (CLOEZ, *A.* 60, 259; vgl. H. MÜLLER, *A.* 258, 61; ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* 273, 61). — Reagiert mit den Natriumverbindungen der Acetylenkohlenwasserstoffe  $R \cdot C \cdot CH$  unter Bildung von Aldehyden  $R \cdot C \cdot C \cdot CH$  (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 133, 105). Liefert mit Äthylmercaptan Trithioorthoameisensäureäthylester, mit Phenylmercaptan den entsprechenden Phenylester (HOLMBERG, *B.* 40, 1741). Kondensiert sich in Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat mit Ketonen von der Formel  $R \cdot CO \cdot CH_3$  und  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$  zu den Natriumsalzen von Oxymethylenketonen  $R \cdot CO \cdot CH : CH \cdot ONa$  bzw.  $R \cdot CO \cdot C : (CH \cdot ONa) \cdot R$  (CLAISEN, *A.* 281, 306). Das Produkt der Einw. von 1 Mol.-Gew. einer Organomagnesiumverbindung  $R \cdot MgHal$  auf 3 Mol.-Gew. Ameisensäureäthylester liefert bei der Zersetzung durch Wasser Aldehyd  $R \cdot CHO$  neben sekundären Alkoholen (GATTERMANN, MAFFEZZOLI, *B.* 36, 4152; vgl. BAYER & Co., *D. R. P.* 157573; *C.* 1905 I, 309).

$MgI_2 + 6C_2H_5O_2$ . *B.* Durch Vermischen von 6 Mol.-Gew. des Esters mit 1 Mol.-Gew. des Diätherats  $MgI_2 + 2(C_2H_5)_2O$  (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 I, 649, 1328; *Z. a. Ch.* 61, 105). Zerfließliche Krystalle. *F.* 70,5°.

Dimethyl-äthyl-ester der Orthoameisensäure, Dimethyläthylorthoformiat, Dimethoxy-äthoxy-methan  $C_6H_{12}O_3 = HC(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Vermischen von salzsaurem Formiminoäthyläther mit Methylalkohol (PINNER, *B.* 16, 356). — Flüssig. *Kp.* 115—120°.

Triäthylester der Orthoameisensäure, Triäthylorthoformiat, Orthoameisensäureäthylester, Triäthoxy-methan  $C_7H_{14}O_3 = HC(O \cdot C_2H_5)_3$ . *B.* Beim Behandeln von Chloroform mit Natriumäthylat (WILLIAMSON, KAY, *A.* 92, 346). Bei der Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Chloroform und Äthylalkohol unter Kühlung (SAWITSCH, *J.* 1860, 391). Beim Versetzen von salzsaurem Formiminoäther mit Äthylalkohol (PINNER, *B.* 16, 356). — *Darst.* Natriumäthylat wird durch Erhitzen auf 180° im Wasserstoffstrome von Äthylalkohol befreit und dann in ein Gemisch von absolutem Diäthyläther und Chloroform eingetragen (ARNHOLD, *A.* 240, 193); man erwärmt im Wasserbade, schüttelt und versetzt nach völligem Erkalten mit Wasser; die ätherische Schicht wird abgehoben, mit  $CaCl_2$  entwässert und rektifiziert (STAPFF, *Z.* 1871, 186). Man trägt allmählich 7 Tle. Natrium in ein Gemisch von 12 Tln. Chloroform, 14 Tln. absolutem Äthylalkohol und etwas Diäthyläther ein (DEUTSCH, *B.* 12, 116; LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* 152, 164). — Flüssig. Bleibt bei — 18° flüssig. *Kp.* 145—146°; *D.* 0,8964 (WIL., K.). *Kp.*<sub>747,5</sub>: 145—145,5°; *D.*<sub>4</sub>: 0,8971; *n.*<sub>D</sub>: 1,39218 bei 18,8° (BRÜHL, *B.* 30, 159). Sehr wenig löslich in Wasser (WIL., K.).

Gibt mit Brom in der Kälte Äthylformiat, Diäthylcarbonat und Äthylbromid (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* 152, 165; vgl. ARNHOLD, *A.* 240, 196). Wird durch Natriumäthylat nicht verändert (HOLLEMAN, *R.* 8, 387). Orthoameisensäuretriäthylester, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, gibt beim Erwärmen auf dem Wasserbade Äthylchlorid und Äthylformiat (ARNHOLD, *A.* 240, 195; vgl. LIPPERT, *A.* 276, 177). Bei der Einw. von Phosphor-trichlorid entstehen Äthylchlorid, Äthylformiat und Phosphorigsäureäthylester (ARNHOLD, *A.* 240, 194). Wird von Jodwasserstoff in Äthyljodid und Ameisensäure zerlegt (LIPPERT, *A.* 276, 178). Mit Salpetrigsäureanhydrid entstehen Äthylnitrat und Äthylformiat (ARNHOLD, *A.* 240, 196). Bei der Einw. von Salpetersäure entstehen Ameisensäure und Äthylnitrat (ARN-

MOLD, A. 240, 196; HOLLEMAN, R. 8, 389). Zersetzung beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid: BASSELT, J. 1863, 484. — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 100° Äthylformiat und Äthylacetat (SAWITSCH, J. 1860, 391). Reaktion mit Acetamid bei 180°: WICHELHAUS, B. 3, 2; PINNER, Imidoäther, S. 94 Anm. Gibt beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. Acetessigsäureäthylester und 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid Äthoxymethylen-acetessigsäureäthylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  und beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. Acetessigsäureäthylester und 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid Methenyl-bis-acetessigsäureäthylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (CLAISEN, A. 297, 16, 35). Das bei der Einw. von Bromessigester und Zink auf Orthoameisensäureäthylester entstehende Produkt liefert bei der Verseifung  $\beta$ -Äthoxyacrylsäure (TSCHITSCHIBABIN, J. pr. [2] 73, 335). Bei der Einw. von  $\alpha$ -Brompropionsäureester und Zink entsteht das Acetal des Formylpropionsäureesters  $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O})_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (TSCH., J. pr. [2] 73, 328). Orthoameisensäureäthylester läßt sich durch Phenylmagnesiumbromid in Benzaldehyddiäthylacetat überführen; analog verläuft die Reaktion mit anderen Magnesiumverbindungen (TSCH., B. 37, 187; BODROUX, C. r. 138, 93, 700; Bl. [3] 31, 585).  $2\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{MgBr}_2$ . F: 114° (MENSCHUTKIN, C. 1906 II, 1839). —  $2\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{MgI}_2$ . Krystalle (BLAISE, C. r. 140, 662). —  $2\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{ZnI}_2$ . Bildet bei der Einw. von Benzoylchlorid Ameisensäureäthylester, Benzoesäureäthylester und Äthyljodid (BLAISE, C. r. 140, 662).

Propylester der Ameisensäure, Propylformiat  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 = \text{HCO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .  $\text{Kp}_{760}$ : 81° (SCHUMANN, Ann. d. Physik [N. F.] 12, 41).  $\text{D}_4^{20}$ : 0,91838; Ausdehnung: ELSÄSSER, A. 218, 319.  $\text{Kp}_{760,4}$ : 82,5—83°;  $\text{D}_4^{20}$ : 0,8075 (R. SCHIFF, A. 220, 332; vgl. PIERRE, PUCHOT, A. 153, 262; 163, 271).  $\text{Kp}_{760}$ : 81°;  $\text{D}_4^{20}$ : 0,9250 (GARTENMEISTER, A. 233, 251).  $\text{Kp}_{760}$ : 80,9°;  $\text{D}_4^{20}$ : 0,92866;  $\text{D}_4^{16,65}$ : 0,90950 (YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1212).  $\text{Kp}$ : 81°;  $\text{D}_4^{20}$ : 0,8982 (RICHARDS, MATHEWS, Ph. Ch. 61, 452; Am. Soc. 30, 10).  $\text{D}_{16}^{16}$ : 0,90989;  $\text{D}_{16}^{25}$ : 0,90016 (PERKIN, Soc. 45, 491; J. pr. [2] 32, 538). Löst sich bei 22° in 46 Tln. Wasser (I. TRAUBE, B. 17, 2304). Dampftension: YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1213. Kompressibilität und Oberflächenspannung: RICH., MATH., Ph. Ch. 61, 452; Am. Soc. 30, 10. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, A. 223, 75. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, Ph. Ch. 66, 411. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, A. 234, 343; JAHN, Ph. Ch. 11, 790; BROWN, Soc. 83, 993. Molekulare Verbrennungswärme für dampfförmigen Ameisensäurepropylester bei konstantem Druck: 558,80 Cal. (THOMSEN, Ph. Ch. 52, 343). Kritische Konstanten: YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1214. Magnet. Rotation: PERKIN, Soc. 45, 576. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 164. Dielektrizitätskonstante: LANDOLT, JAHN, Ph. Ch. 10, 315; DRUDE, Ph. Ch. 23, 308.

Dimethyl-propyl-ester der Orthoameisensäure, Dimethylpropylorthoformiat, Dimethoxy-propyloxy-methan  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{HC}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .  $\text{Kp}$ : 150—155° (PINNER, B. 16, 1647).

Diäthyl-propyl-orthoformiat  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{HC}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .  $\text{Kp}$ : 165° bis 170° (PINNER, B. 16, 1647).

Methyl-dipropyl-orthoformiat  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_3 = \text{HC}(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ .  $\text{Kp}$ : 180° bis 182° (PINNER, B. 16, 1647).

Äthyl-dipropyl-orthoformiat  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{O}_3 = \text{HC}(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .  $\text{Kp}$ : 185° bis 187° (PINNER, B. 16, 1647).

Tri-propyl-ester, Tripropylorthoformiat  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_3 = \text{HC}(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_3$ .  $\text{Kp}$ : 196—198°; spezifisches Gewicht bei 23°: 0,879 (DEUTSCH, B. 12, 117). — Beim Einleiten von Bromwasserstoffgas entstehen 2 Mol.-Gew.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  (LIPPERT, A. 276, 179).

Isopropylester der Ameisensäure, Isopropylformiat  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = \text{HCO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .  $\text{Kp}_{760}$ : 68—71°;  $\text{D}_4^{20}$ : 0,8826; spez. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 685.

$\beta\beta'$ -Dichlorisopropyl-ester,  $\beta\beta'$ -Dichlorisopropyl-formiat, Formyl- $\alpha$ -dichlorhydrin  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{HCO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ . B. Bei 20-stündigem Erhitzen von  $\alpha$ -Dichlorhydrin  $\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{Cl})$  mit Nitromethan auf 220° (PFUNGST, J. pr. [2] 34, 28). — Flüssig.  $\text{Kp}$ : 152° bei 25 mm. — Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Kaliumformiat. Beim Erhitzen mit Silberacetat auf 150° wird Dichlorisopropylacetat  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  gebildet. Mit Benzoylchlorid entsteht das Benzoat  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ .

Butylester, Butylformiat  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{HCO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .  $\text{Kp}$ : 106,9°; spez. Gew.: 0,9108 bei 0°; Ausdehnung: GARTENMEISTER, A. 234, 252. Spez. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 692.

Isobutylester, Isobutylformiat  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{HCO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ .  $\text{Kp}$ : 97,9° bei 760 mm (SCHUMANN, Ann. d. Physik [N. F.] 12, 41).  $\text{Kp}$ : 98—99° bei 759,8 mm; spez. Gew.: 0,90495 bei 0°/4° (R. SCHIFF, A. 234, 309). Spez. Gew.: 0,88543 bei 0°/4°; Ausdehnung: ELSÄSSER, A. 218, 324; vgl. PIERRE, PUCHOT, A. 163, 281. Spez. Gew.: 0,7784 bei 98°/4° (R. SCHIFF, A. 220, 106). Löst sich bei 22° in 99 Tln. Wasser (I. TRAUBE, B. 17, 2304). Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, A. 223, 76. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN,

*Ph. Ch.* 66, 387. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, *A.* 234, 343; BROWN, *Soc.* 83, 993. Molekulare Verbrennungswärme für dampfförmigen Ameisensäureisobutylester bei konstantem Druck: 719,90 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 164. Dielektrizitätskonstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 315; DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308.

Äthyl-diisobutyl-ester der Orthoameisensäure, Äthyl-diisobutyl-orthoformiat  $C_{11}H_{24}O_3 = HC[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Kp: 207–208° (PINNER, *B.* 16, 1647).

Propyl-diisobutyl-orthoformiat  $C_{12}H_{26}O_3 = HC[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Kp: 212–214° (PINNER, *B.* 16, 1647).

Triisobutylorthoformiat  $C_{13}H_{28}O_3 = HC[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_3$ . Kp: 220–222°; spez. Gew.: 0,861 bei 23° (DEUTSCH, *B.* 12, 118).

n-Amylester der Ameisensäure, n-Amylformiat  $C_6H_{12}O_2 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Kp: 130,4°; spez. Gew.: 0,9018 bei 0°; Ausdehnung: GARTENMEISTER, *A.* 233, 254.

akt.-Amylester, akt.-Amylformiat  $C_6H_{12}O_2 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . Brechungsvermögen s. GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 279. Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung):  $[\alpha]_D^{20}$ : +2,62°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +2,58° (GUYE, *Bl.* [3] 25, 549).

Dimethyläthylcarbin-ester, tert.-Amylformiat  $C_6H_{12}O_2 = HCO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Zusammenbringen von Trimethyläthylen mit Ameisensäure und  $ZnCl_2$  (KONDAKOW, *Ж.* 25, 446). — Flüssig. Kp: 112–113°.  $D_4^{20}$ : 0,9086.  $D_4^{15}$ : 0,8961.

Isoamylester, Isoamylformiat  $C_6H_{12}O_2 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Glycerin, Oxalsäure und Isoamylalkohol (LORIN, *Bl.* [2] 5, 12). — Obstartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 123,3° (SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 12, 41). Kp<sub>759,9</sub>: 123,5–124,3°;  $D_4^{15}$ : 0,7554 (R. SCHIFF, *A.* 220, 106). Kp: 123°;  $D_4^{20}$ : 0,8706 (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10).  $D_4^{20}$ : 0,894378; Ausdehnung: ELSÄSSER, *A.* 218, 329.  $D_4^{15}$ : 0,8832 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293). Löst sich bei 22° in 325 Tln. Wasser (I. TRAUBE, *B.* 17, 2304).  $n_D^{20}$ : 1,3951 (GL., *Soc.* 59, 293). Molekularrefraktion und -dispersion: GL., *Soc.* 59, 295. Kompressibilität und Oberflächenspannung: RICH., MATH., *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, *A.* 223, 76. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, *A.* 234, 343; BROWN, *Soc.* 83, 993. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 164. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308. — Zersetzt sich bei 300° in  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_6H_{10}$ , Wasserstoff und Wasser (ENGLEK, GRIMM, *B.* 30, 2921).

Dimethyl-isoamyl-ester der Orthoameisensäure, Dimethylisoamylorthoformiat  $C_8H_{18}O_3 = HC(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp: 234–240° (PINNER, *B.* 16, 1647).

Dipropyl-isoamyl-orthoformiat  $C_{12}H_{26}O_3 = HC(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp: 222–230° (PINNER, *B.* 16, 1647).

Diisobutyl-isoamyl-orthoformiat  $C_{14}H_{30}O_3 = HC[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp: 230–235° (PINNER, *B.* 16, 1647).

Äthyl-diisoamyl-orthoformiat  $C_{13}H_{28}O_3 = HC[O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Kp: 255° (PINNER, *B.* 16, 356).

Propyl-diisoamyl-orthoformiat  $C_{14}H_{30}O_3 = HC[O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Kp: 254–255° (PINNER, *B.* 16, 1647).

Triisoamyl-ester, Triisoamylorthoformiat  $C_{16}H_{34}O_3 = HC[O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_3$ . Siedet nicht unzersetzt bei 265–267°;  $D_4^{20}$ : 0,864 (DEUTSCH, *B.* 12, 118; vgl. auch WILLIAMSON, KAY, *A.* 92, 348).

n-Hexylester der Ameisensäure, n-Hexylformiat  $C_7H_{14}O_2 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Nach Äpfeln riechende Flüssigkeit (FRENZEL, *B.* 16, 745). Kp: 153,6°;  $D_4^{20}$ : 0,8977; Ausdehnung: GARTENMEISTER, *A.* 233, 255.

n-Heptylester, n-Heptylformiat  $C_8H_{16}O_2 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . Kp: 176,7°;  $D_4^{20}$ : 0,8937; Ausdehnung: GARTENMEISTER, *A.* 233, 255.

n-Octylester, n-Octylformiat  $C_9H_{18}O_2 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . Kp: 198,1°;  $D_4^{20}$ : 0,8929; Ausdehnung: GARTENMEISTER, *A.* 233, 256.

Methyl-hexyl-carbin-ester, sek.-Octylformiat  $C_9H_{18}O_2 = HCO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Ameisensäure-essigsäure-anhydrid und Caprylalkohol bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur (BÉHAL, *A. ch.* [7] 20, 420; D. R. P. 115334; *C.* 1900 II, 1141). — Flüssigkeit von gurkenähnlichem Geruch. Kp: 186–187°.  $D_4^{20}$ : 0,8852.

Dibutylcarbin-formiat  $C_{10}H_{20}O_2 = HCO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Ameisensäureäthylester und Butylmagnesiumbromid (MALENGREAU, *C.* 1907 I, 1398). — Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 194°.  $D_4^{20}$ : 0,870.

**Diisobutylcarbin-formiat**  $C_{10}H_{20}O_2 = HCO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus Ameisensäureäthylester und Isobutylmagnesiumbromid, neben Diisobutylcarbinol (GRIGNARD, *C. r.* 132, 337). —  $K_{p760}$ : 173–175°.

**Diisoamylcarbin-formiat**  $C_{12}H_{24}O_2 = HCO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus Ameisensäureäthylester und Isoamylmagnesiumbromid (GRIGNARD, *C. r.* 132, 337). — Flüssigkeit.  $K_p$ : 100–101°; Molekularrefraktion: *G.*, *C. r.* 132, 337.

**Allylester der Ameisensäure, Allylformiat**  $C_4H_6O_2 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . *B.* Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Ameisensäure aus Glycerin und Oxalsäure erhalten, wenn das Gemenge zu stark erhitzt wird (TOLLENS, *Z.* 1866, 518; 1868, 441). Aus wasserfreier Ameisensäure, Allylalkohol und wasserfreiem Calciumchlorid (THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen*, Bd. IV, S. 211). — Riecht scharf senfartig.  $K_p$ : 82–83°; spez. Gew.: 0,9322 bei 17,5° (To.).  $K_p$ : 83,6° (korr.) bei 768 mm; spez. Gew.: 0,948 bei 18° (TH.). Molekulare Verbrennungswärme für dampfförmigen Ameisensäureallylester bei konstantem Druck: 527,90 Cal. (TH., *Thermochemische Untersuchungen*, Bd. IV, S. 211; *Ph. Ch.* 52, 343).

**Triallylester der Orthoameisensäure, Triallylorthoformiat**  $C_{10}H_{16}O_3 = HC(O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2)_3$ . *B.* Beim Eintragen von 16 g Natrium in ein Gemisch aus 35 g Allylalkohol und 24 g Chloroform (verdünnt mit dem doppelten Volumen Ligroin) (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 18, 482). — Flüssig.  $K_p$ : 196–205°.

**Crotylester der Ameisensäure, Crotylformiat**  $C_5H_8O_2 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Stechend riechende Flüssigkeit.  $K_p$ : 108–109°;  $D_0$ : 0,9301 (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 248).

**d-Citronellyl-formiat**  $C_{11}H_{20}O_2 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$  oder  $HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$  bezw. Gemisch beider. *B.* Bei mehrtägigem Stehen von d-Citronellol mit wasserfreier Ameisensäure (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 907). — Siedet bei 97–100° unter 10 mm.

**Geranylformiat**  $C_{11}H_{18}O_2 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus Geraniol und wasserfreier Ameisensäure (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 907 Anm.). Aus Geraniol und Ameisensäure unter Zusatz einer geringen Menge Mineralsäure (BERTRAM, D. R. P. 80711; *Frdl.* IV, 1306). —  $K_{p15}$ : 113–114° (T., S.);  $K_{p10-11}$ : 104–105° (B.). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1118.

**l-Linalyl-formiat**  $C_{11}H_{18}O_2 = HCO_2 \cdot C(CH_3)(CH : CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus Linalool und Ameisensäure unter Zusatz geringer Mengen einer Mineralsäure (BERTRAM, D. R. P. 80711; *Frdl.* IV, 1306). —  $K_{p10-11}$ : 100–103°.

**Monoformiat des Äthylenglykols, Glykolmonoformiat, [β-Oxyäthyl]-formiat**  $C_3H_6O_3 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Neben Äthylendiformiat (s. u.) beim Kochen von Äthylenglykol mit 75–80%iger Ameisensäure (HENNINGER, *B.* 7, 263; *A. ch.* [6] 7, 231). Durch 8-stündiges Kochen von Äthylendiformiat mit einem Überschuß von wasserfreiem Äthylalkohol (HENRY, DEWAELE, *C.* 1902 II, 928). —  $K_p$ : 180° (HENRY, D.).

**Äthylenglykol-chloräthyläther-formiat**  $C_3H_6O_3Cl = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus Nitromethan und β-Chlor-äthylalkohol  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH$  bei 200° (PFUNGST, *J. pr.* [2] 34, 37). — Flüssig.  $K_p$ : 145–155° bei 25 mm. Sehr unbeständig.

**Diformiat des Äthylenglykols, Glykoldiformiat, Äthylendiformiat**  $C_4H_8O_4 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2CH$ . *B.* Man kocht Äthylenglykol mit 75–80%iger Ameisensäure und behandelt das hierbei erhaltene Gemisch von Äthylenglykol-mono- und -diformiat mit wasserfreier Ameisensäure (HENNINGER, *B.* 7, 263; vgl. *A. ch.* [6] 7, 231). Neben anderen Produkten aus Oxalsäure und Äthylenglykol (LORIN, *Bl.* [2] 22, 104). Aus Äthylenglykol und einem Überschuß von Ameisensäure-essigsäure-anhydrid (BÉHAL, *A. ch.* [7] 20, 424). —  $K_p$ : 174° (HENN.).  $K_{p25}$ : 88–89°;  $D_0$ : 1,193 (B.). — Zerfällt beim Erhitzen im Rohr auf 220–240° unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd, Äthylen und Wasser (HENN.). Gibt bei 8-stündigem Kochen mit einem Überschuß von wasserfreiem Äthylalkohol Äthylenglykolmonoformiat und Ameisensäureäthylester (HENRY, DEWAELE, *C.* 1902 II, 928).

**Diformiat des γ-Chlor-propylenglykols, γ-Chlor-propylen-α-β-diformiat**  $C_5H_8O_4Cl = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot O_2CH$ . *B.* Bei 20-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Nitromethan mit 2 Mol.-Gew. Chlorhydrin  $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$  auf 180° (PFUNGST, *J. pr.* [2] 34, 36). — Flüssig.  $K_p$ : 185–195° bei 20–25 mm.

**Pinakonmonoformiat**  $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2C(O_2CH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen Ameisensäure-essigsäure-anhydrid und Pinakon (BÉHAL, *A. ch.* [7] 20, 424). —  $K_{p20}$ : gegen 90°.

**Erythrolmonoformiat**  $C_6H_{10}O_5 = CH_2 \cdot CH : CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O_2CH$  oder  $CH_2 \cdot CH : CH(O_2CH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei 6-stündigem Kochen von 1 Tl. Erythrit mit 2 1/2 Tln. konz. Ameisen-

säure (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 215). — Flüssig. Kp: 191–193°. — Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 200° etwas Crotonaldehyd.

**Monoformiat des Glycerins, Glycerinmonoformin, Monoformin**  $C_4H_8O_4 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $HO \cdot CH_2 \cdot CH(O_2CH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . Ein Glycerinmonoformin scheint bisher nicht erhalten zu sein. Vgl. dazu: TOLLENS, HENNINGER, *Bl.* [2] 11, 395; *B.* 2, 39; *A.* 156, 140; VAN ROMBURGH, *C. r.* 93, 847; *J.* 1881, 508; *R.* 1, 186.

**Diformiat des Glycerins, Glycerindiformin, Diformin**  $C_6H_{10}O_8 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O_2CH) \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O_2CH$  oder Gemisch beider. *B.* Ist der Hauptbestandteil im Rückstande von der Darstellung der Ameisensäure (durch Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf 140°); man zieht das Diformin durch Äther aus und reinigt es durch Destillation im Vakuum (VAN ROMBURGH, *C. r.* 93, 847; *J.* 1881, 508). Aus Glycerin und Ameisensäure durch Erhitzen (Nitritfabrik, D. R. P. 199873; *C.* 1908 II, 462). — Flüssig. Kp: 163–166° unter 20–30 mm. Spez. Gew.: 1,304 bei 15°. Unlöslich in  $CS_2$ . — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Kohlensäure, Wasser und Ameisensäureallylester. Wird von Wasser in Glycerin und Ameisensäure gespalten. Beim Erhitzen mit 5 Tln. Glycerin auf 220° entweicht Kohlenoxyd, anfangs neben Kohlensäure, und es destilliert Allylalkohol über. Beim Erhitzen mit Oxalsäure werden Kohlensäure und Ameisensäure gebildet (VAN R.).

**Glycerin-formiat-dinitrat, Monoformin-dinitrat**  $C_4H_8O_6N_2 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$  oder  $O_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O_2CH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$  oder Gemisch beider. *B.* Aus Monoformin und Salpeterschwefelsäure (VENDER, D. R. P. 209943; *C.* 1909 I, 1839). — Bläßgelbes Öl.

**Erythrittetraformiat**  $C_6H_{10}O_8 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O_2CH) \cdot CH(O_2CH) \cdot CH_2 \cdot O_2CH$ . *B.* Beim Kochen von 1 Tl. Erythrit erst mit 18 Tln. Ameisensäure vom spez. Gew. 1,18 und dann mit 10 Tln. krystallisierter Ameisensäure. Man destilliert die überschüssige Ameisensäure ab, erhitzt den Rückstand bis auf 200° und zieht dann mit absol. Äther aus; der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 227). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. Sehr leicht löslich in absol. Äther.

**Mannitdiformiat**  $C_8H_{14}O_8 = (HO)_4C_6H_8(O_2CH)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Mannit mit krystallisierter Oxalsäure auf 110° (KNOP, *A.* 74, 348; vgl. MAKOWKA, *Z. Ang.* 22, 1601). — Fest. Ziemlich leicht löslich in Alkohol von 90%. Die alkoholische Lösung zerfällt allmählich in Ameisensäure und Mannit; diese Zerlegung erfolgt rascher durch Alkalien.

**Formiat des Formaldehydmonomethylacetals, Methoxymethylformiat, Methylenglykol-methyläther-formiat**  $C_3H_6O_3 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von ameisen-saurem Blei mit Chlordimethyläther (WEDEKIND, *B.* 36, 1385). — Flüssig. Siedet etwas oberhalb 100°. — Wird durch Wasser in Formaldehyd, Ameisensäure und Methylalkohol zerlegt. Beim Stehen an der Luft entsteht Polyoxymethylen. Besitzt desinfizierende Wirkung.

**Bis-[ $\alpha$ -formyloxy-äthyl]-äther**  $C_6H_{10}O_6 = [CH_2 \cdot CH(O_2CH)]_2O$ . *B.* Aus Bis-[ $\alpha$ -chlor-äthyl]-äther (Bd. I, S. 607) und ameisen-saurem Blei (GEUTHER, *A.* 226, 226). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 175–185°. Spez. Gew.: 1,134 bei 21°. — Zerfällt beim Erhitzen auf 158° allmählich in Kohlenoxyd, Ameisensäure und Acetaldehyd.

**Formiat des Acetylcarbinols, Acetolformiat, Acetonylformiat**  $C_4H_8O_5 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch 2-stündiges Kochen von Monochloraceton mit ameisen-saurem Kalium bei Gegenwart von etwas Ameisensäure (HENRY, DEWAELE, *C.* 1902 II, 928). — Flüssig. Kp<sub>760</sub>: 168–170° (H., D.). Kp: 169°;  $D_4^{20}$ : 1,1322;  $n_D^{20}$ : 1,4206 (KLING, *A. ch.* [8] 5, 486). Löslich in Wasser (H., D.). — Wird sehr leicht durch kaltes Wasser verseift (K.). Reagiert mit Methylalkohol unter Bildung von Ameisensäuremethylester und Acetylcarbinol; daneben entsteht dimerer Acetolmethyläther (Syst. No. 2713) (H., *C. r.* 138, 970; K., *C. r.* 138, 972; *Bl.* [3] 31, 682; *A. ch.* [8] 5, 515).

**Formiat des Propionylcarbinols, Propionylcarbin-formiat**  $C_6H_{12}O_5 = HCO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus wasserfreiem ameisen-saurem Kalium und Chlormethyl-äthyl-äther  $C_3H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$  (KLING, *C. r.* 140, 1347; *A. ch.* [8] 5, 540; *Bl.* [3] 35, 213). — Kp: 176° bis 178°.  $D_4^{20}$ : 1,0946.  $n_D^{20}$ : 1,424.

**Formiat des Methylacetylcarbinols, Methylacetylcarbin-formiat, Acetoin-formiat**  $C_5H_{10}O_5 = HCO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . Kp: 159–161° (KLING, *A. ch.* [8] 5, 549). — Wird durch heißes Wasser und durch Methylalkohol bei 100° verseift.

*Verbindungen, die als Kuppelungsprodukte der Ameisensäure (bzw. Orthoameisensäure) mit anorganischen Säuren aufgefaßt werden können.*

**Oxymethandisulfonsäure**  $\text{CH}_4\text{O}_2\text{S}_2 = \text{HO} \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . *B.* Man sättigt Methylalkohol mit Schwefelsäureanhydrid, verdünnt mit Wasser und kocht (MÜLLER, *B.* 6, 1032). — Die freie Säure und die Salze werden beim Kochen mit Wasser oder konz. Säuren nicht zersetzt. —  $\text{K}_2\text{CH}_2\text{O}_7\text{S}_2$ . Nadeln (aus Wasser). — Bariumsalz. Nadeln.

**Methantrisulfonsäure, Methintrisulfonsäure**  $\text{CH}_4\text{O}_3\text{S}_3 = \text{HC}(\text{SO}_3\text{H})_3$ . *B.* Beim Erhitzen von methylschwefelsaurem Kalium mit 6 Tln. rauchender Schwefelsäure auf  $100^\circ$  (THEILKUHLE, *A.* 147, 134). Aus nitromethandisulfonsaurem Kalium und Kaliumsulfatlösung bei  $180^\circ$  (RATHEKE, *A.* 167, 219). Bei Einw. von rauchender Schwefelsäure auf die Acetyl-derivate aromatischer Amine (BAGNALL, *Soc.* 75, 278). — *Darst.* 5 g Acetanilid werden mit 30 g rauchender Schwefelsäure (70%  $\text{SO}_3$ ) und 15 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $130^\circ$  (3 Stunden) erhitzt; Nebenprodukt ist Anilin-2,4-disulfonsäure. Die freie Methantrisulfonsäure gewinnt man durch Zersetzung des Bariumsalzes mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Verdunsten der erhaltenen Lösung im Vakuum (*B.*, *Soc.* 75, 280). — Farblose Nadeln, wahrscheinlich  $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (*B.*). *F.*:  $150 - 153^\circ$  (*B.*). Löst sich sehr leicht in Wasser und absolutem Alkohol (*T.*). Ist in wäßr. Lösung beständig gegen Salpetersäure und Chlor (*B.*). —  $(\text{NH}_4)_3\text{CHO}_3\text{S}_3$ . Kurze Prismen oder Tafeln (*B.*, *Soc.* 75, 285). —  $\text{Na}_3\text{CHO}_3\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Sechseckige Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen entsteht  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Schwefel sublimiert und es entweichen  $\text{SO}_2$ , etwas  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  (*B.*, *Soc.* 75, 279). —  $\text{K}_3\text{CHO}_3\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen (*T.*, *A.* 147, 142; *B.*, *Soc.* 75, 281). 1 Tl. löst sich in 89 Tln. Wasser von  $18^\circ$ . Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther und Eisessig (*B.*). —  $\text{Cu}_3(\text{CHO}_3\text{S}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Prismatische Nadeln (*B.*, *Soc.* 75, 284). —  $\text{Ag}_3\text{CHO}_3\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Rhombische (POPE, *Soc.* 75, 285) Tafeln. Wird bei  $180^\circ$  wasserfrei, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen (*B.*, *Soc.* 75, 283). —  $\text{Ca}_3(\text{CHO}_3\text{S}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (*T.*, *A.* 147, 136). —  $\text{Ba}_3(\text{CHO}_3\text{S}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Schwer lösliche Blättchen oder Nadeln (*T.*, *A.* 147, 141; *B.*, *Soc.* 75, 284).

**Orthoameisensäure-dimethylester-chlorid**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} = \text{ClCH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Über eine Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ , der vielleicht die Formel  $\text{ClCH}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$  zukommt, vgl. bei Methylal (Bd. I, S. 574).

**Chlormethandisulfonsäure**  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{ClS}_2 = \text{CHCl}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . *B.* Entsteht neben Sulfochloroessigsäure (Syst. No. 279) bei der Einw. von  $\text{SO}_2\text{HCl}$  auf Chloroessigsäure (ANDREASCH, *M.* 7, 171). Bindet man die rohe Säure an Baryt, so kristallisiert erst sulfochloroessigsäures Barium aus, dann chlormethandisulfonsäures Barium, das man durch Lösen in kaltem Wasser vom beigemengten chloroessigsäuren Barium trennt. — Sirup, der im Vakuum zu sehr zerfließlichen Nadeln erstarrt. Wird von Natriumamalgam in Methandisulfonsäure umgewandelt. —  $\text{BaCHO}_2\text{ClS}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Feine, kaffeinartige Nadeln. —  $\text{Ag}_2\text{CHO}_2\text{ClS}_2$ . Feine, seidenglänzende Nadeln.

**Orthoameisensäure-chlormethylester-dichlorid,  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trichlor-dimethyläther**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}_3 = \text{CHCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Beim Chlorieren von symm. Dichlordimethyläther im Schatten und dann am Licht (DE SONAY, *B.* 27 Ref., 337). — Schwach rauchendes Öl. Siedet bei  $130 - 132^\circ$  (nicht unzersetzt). *D* $^{10}$ : 1,5066. — Bei der Chlorierung entsteht ein Gemisch von  $\text{CCl}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  und  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CHCl}_2$ .

**$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrachlor-dimethyläther, Bis-dichlormethyl-äther**  $\text{C}_2\text{H}_2\text{OCl}_4 = (\text{CHCl}_2)_2\text{O}$ . *B.* Man läßt Chlor auf Dimethyläther einwirken und fraktioniert das Reaktionsprodukt (REGNAULT, *A.* 84, 30). — *Kp.*:  $130^\circ$ ; spez. Gew.: 1,606 bei  $20^\circ$  (*R.*). — Gibt bei der Chlorierung Hexachlordimethyläther (DE SONAY, *B.* 27 Ref., 338).

**Dichlormethansulfinsäure**  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S} = \text{CHCl}_2 \cdot \text{SO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Einw. von schwefeliger Säure auf Dichlormethansulfonsäurechlorid in Alkohol (Mc GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 301). —  $\text{KCHO}_2\text{Cl}_2\text{S}$ . Gekreuzte Prismen.

**Dichlormethansulfonsäure**  $\text{CH}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S} = \text{CHCl}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Das Zinksalz entsteht beim Auflösen von Zink in Trichlormethansulfonsäure (KOLBE, *A.* 54, 164). Das Kaliumsalz bildet sich beim Erhitzen von Chloroform mit einer Lösung von Kaliumsulfid auf  $180^\circ$  (STRECKER, *A.* 148, 92). — Zerfließliche Prismen. —  $\text{KCHO}_2\text{Cl}_2\text{S}$ . Schuppen. Fast unlöslich in kaltem absoluten Alkohol. —  $\text{AgCHO}_2\text{Cl}_2\text{S}$ . Krystalle.

**Chlorid**  $\text{CHO}_2\text{Cl}_2\text{S} = \text{CHCl}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ . *B.* Durch Behandeln von Dichlormethansulfonsäure mit  $\text{PCl}_5$  (Mc GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 299). — Scharf riechende Flüssigkeit. *Kp.*:  $170^\circ$  bis  $180^\circ$ . Spez. Gew.: 1,71. — Wird von  $\text{ICl}_3$  bei  $130^\circ$  nicht verändert, bei  $230^\circ$  entweicht  $\text{SO}_2$ . Beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine alkoholische Lösung des Chlorids entsteht Dichlormethansulfinsäure (*M.*).

**Amid**  $CH_3O_2NCl_2S = CHCl_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von Dichlormethansulfonsäurechlorid in Benzol und Alkohol (Mc GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 301). — Sehr zerfließliche Prismen.

**Brommethandisulfonsäure**  $CH_3O_6BrS_2 = CHBr(SO_3H)_2$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von  $CBr(SO_3K)_2 \cdot CHO$  (s. Syst. No. 279) mit Kaliumcarbonat (RATHKE, *A.* 161, 161); man neutralisiert mit Essigsäure und fällt das Salz durch Alkohol. — Kaliumsalz. Tafeln (R.). — Bariumsalz.  $BaCHO_6BrS_2$ . Dünne Platten (KÖHLER, *Am.* 21, 366).

**Chlorbrommethansulfonsäure**  $CH_2O_3ClBrS = CHClBr \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Erhitzen des Bariumsalzes der Sulfochloroessigsäure (s. Syst. No. 279) mit Brom und etwas  $H_2O$  auf  $120^\circ$  (ANDREASCH, *M.* 7, 170). —  $Ba(CHO_3ClBrS)_2$  Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

**Dibrommethansulfonsäure**  $CH_2O_3Br_2S = CHBr_2 \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Erhitzen des Bariumsalzes der Sulfoessigsäure (s. Syst. No. 330) mit Brom und etwas Wasser auf  $120-130^\circ$  (ANDREASCH, *M.* 7, 168). —  $Ba(CHO_3Br_2S)_2$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Jodmethandisulfonsäure**  $CH_3O_6IS_2 = CHI(SO_3H)_2$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei allmählichem Eintragen von 12 g Jodwasserstoff (von 30%) in die Lösung von 10 g diazomethandisulfonsäurem Kalium in 100 g Wasser (v. PECHMANN, MANCK, *B.* 28, 2378); man fällt nach 10 Stunden durch Alkohol. —  $K_2CHO_6IS_2 + 2H_2O$ . Nadeln (aus heißem Wasser).

*Formamid und dessen Kuppelungsprodukte (Formiminoäther, Formimidhalogenide usw.).*

**Methanamid, Ameisensäureamid, Formamid**  $CH_3ON = HCO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Kohlenoxyd und Ammoniak durch dunkle elektrische Entladung (LOSANTSCH, JOVITSCHITSCH, *B.* 30, 138). Beim Erhitzen von Ameisensäureäthylester mit Ammoniak (HOFMANN, *Soc.* 16, 73; *J.* 1863, 319). Beim Erhitzen von Ammoniumformiat mit Harnstoff auf  $140^\circ$  (BEHREND, *A.* 128, 335). Durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung von Ameisensäure-essigsäure-anhydrid (BÉHAL, D. R. P. 115334; *C.* 1900 II, 1141). Bei Einw. von Natriumamalgam auf eine Lösung von Kaliumcyanat (BASAROW, *B.* 4, 409). Bei der Oxydation von Aminosäuren, Eiweiß, Milchsäure, Äpfelsäure usw. durch Kaliumpermanganat in ammoniakalischer Lösung (HALSEY, *H.* 25, 325).

*Darst.* Man erhitzt krystallisiertes Ammoniumformiat 5 Stunden im geschlossenen Rohr auf  $230^\circ$  (HOFMANN, *B.* 15, 980). Formamid wird rein erhalten, wenn man wasserfreie Ameisensäure mit konz. Ammoniak neutralisiert, das Salz im trockenen Ammoniakstrom allmählich von  $100^\circ$  bis  $180^\circ$  erhitzt und schließlich in einer Ammoniakatmosphäre unter  $1/2$  mm Druck destilliert (FREER, SHERMAN, *Am.* 20, 223). Man destilliert ein Gemenge von ameisenurem Natrium und  $NH_4Cl$  im Vakuum (VERLEY, *Bl.* [3] 9, 691). Entsteht in theoretischer Ausbeute, wenn man 50 g Ameisensäureäthylester gut kühlt, mit 50 ccm gut gekühltem wäbr. Ammoniak 6 Stunden stehen läßt und dann im Vakuum destilliert (PHELPS, DEMING, *American Journal of Science* [4] 24, 173; *C.* 1907 II, 1604).

Käufliches Formamid behandelt man zur Reinigung mit Ammoniakgas bis zur schwach alkalischen Reaktion; man fällt dann das entstandene Ammoniumformiat mit Aceton, dampft das getrocknete Filtrat ein und destilliert im Vakuum (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* 42, 1911 Anm. 2).

Flüssig. Erstarrt bei  $-1^\circ$  zu einer weißen, aus Nadeln bestehenden Krystallmasse (FREER, SHERMAN, *Am.* 20, 226).  $F$ :  $+1,82^\circ$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 54, 179),  $+3^\circ$  (FRANCHIMONT, *R.* 16, 137),  $+4^\circ$  (BÉHAL, D. R. P. 115334; *C.* 1900 II, 1141). —  $Kp_{0,5}$ :  $85-95^\circ$  (FRE., *Sh.*, *Am.* 20, 225);  $Kp_{11}$ :  $105-106^\circ$  (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* 42, 1911 Anm. 2);  $Kp_{22}$ :  $122^\circ$  (Bé.). —  $D_{20}^{20}$ : 1,1487;  $D_{20}^{25}$ : 1,1284 (WAL., *Ph. Ch.* 55, 230);  $D_4^4$ : 1,16 (FRE., *Sh.*, *Am.* 20, 226);  $D_{15}^{15}$ : 1,337 (ELJKMAN, *R.* 12, 172);  $D_{17}^{17}$ : 1,1394 (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 58, 523);  $D_{17}^{17}$ : 1,1313 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214);  $D_{20}^{20}$ : 1,14250 (WAL., *Ph. Ch.* 58, 394);  $D_{15}^{15}$ : 1,1462 (GLADSTONE, *Soc.* 45, 246). — Mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis mischbar (BEREND, *A.* 128, 337); löslich in kaltem Glycerin (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* 1905 II, 117); sehr wenig löslich (BÉHAL) bezw. unlöslich in Äther (BEREND, *A.* 128, 337). Formamid löst Albumosen und Peptone, dagegen nicht Albumine (OSTROMYSSLENSKI, *J. pr.* [2] 76, 267). Wirkt auf Salze ionisierend (WAL., *Ph. Ch.* 54, 179). Molekulare Gefrierpunktniedrigung: 38,5 (BRUNI, TROVANELLI, *R. A. L.* [5] 13 II, 179; *G.* 34 II, 352), 32,00 (WINTHER, *Ph. Ch.* 60, 585). —  $n_D^{20}$ : 1,44505;  $n_D^{25}$ : 1,45631 (ELJKMAN, *R.* 12, 172).  $n_D^{20}$ : 1,44719 (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 58, 522).  $n_D^{25}$ : 1,44487;  $n_D^{27}$ : 1,45507;  $n_D^{27}$ : 1,46176 (O. SCH., *Ph. Ch.* 58, 524).  $n_D^{27}$ : 1,44292;  $n_D^{27}$ : 1,44530;  $n_D^{27}$ : 1,46085 (BRÜHL).  $n_D^{20}$ : 1,44528 (WAL., *Ph. Ch.* 58, 394).  $n_D^{20}$ : 1,4493 (GL.). — Innere Reibung: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 230. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 134,9 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 52, 60). Spezifische Wärme: WAL., *Ph. Ch.* 58, 489. — Dielektrizitätskonstante: WAL., *Ph. Ch.* 46, 175. Elektrisches

Leitvermögen: WAL., *Ph. Ch.* 46, 144. Leitvermögen in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* 27, 194. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 335.

Bei der Destillation von Formamid unter gewöhnlichem Druck entstehen Ammoniak, Kohlenoxyd, Cyanwasserstoff und Wasser (FREER, SHERMAN, *Am.* 20, 226; vgl. HOFMANN, *Soc.* 16, 74; *J.* 1863, 320). Gibt beim Erwärmen der Lösung in Glycerin Ammoniak und dann Kohlenoxyd (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* 1905 II, 117). Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Kohlendioxyd ohne Beimengung von Stickstoff (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* 128, 504). Versetzt man ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Formamid und 1 Mol.-Gew. Brom mit Natronlauge, so entzieht Äther der Lösung eine krystallinische Verbindung  $\text{CHO} \cdot \text{NHBr}$  (?), die aber äußerst unbeständig ist und sich beim Eindampfen ihrer ätherischen Lösung unter Bildung von Bromwasserstoff und Cyansäure bzw. Cyanursäure zersetzt (HOFMANN, *B.* 15, 752). Bei der Reduktion von Formamid mit Natrium in trockner amyalkoholischer Lösung entsteht Methylamin (GUERBET, *Bl.* [3] 21, 780). Formamid absorbiert bei guter Kühlung trocknen Chlorwasserstoff unter Bildung eines krystallisierten Additionsproduktes; kühlt man nicht sorgfältig während des Einleitens, so erfolgt nach einiger Zeit eine heftige Reaktion, bei der Kohlenoxyd und Salmiak entstehen (WALLACH, *B.* 15, 210). Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Formamid entstehen neben anderen Produkten Kohlenoxyd und wenig Blausäure (WALLACH, *B.* 15, 210). Beim Destillieren von Formamid mit wasserfreier Phosphorsäure entsteht Blausäure (HOF., *Soc.* 16, 72; *J.* 1863, 320). Wird durch Säuren und Alkalien zu Ameisensäure und Ammoniak verseift (HOF., *Soc.* 16, 74; *J.* 1863, 320). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Säuren: CROCKER, *Soc.* 91, 593. Die Hydrolyse durch Alkali verläuft bimolekular (CROCKER, LOWE, *Soc.* 91, 952). Gibt mit Phosphorpentasulfid Thioformamid (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* 42, 1911). Umsetzung mit  $\text{SbCl}_5$ : BRUN, MANUELLI, *Z. El. Ch.* 11, 554. — Gibt mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff Ameisensäureäthylester und Salmiak (BEREND, *A.* 128, 337). Liefert mit Äthylmercaptan in Gegenwart von konz. Schwefelsäure den Triäthylester der Trithio-orthoameisensäure (HOLMBERG, *B.* 40, 1741). Erhitzt man Formamid mit salzsaurem 3.4-Diaminotoluol, so entsteht salzsaures Tolimidazol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < \text{N} > \text{CH} + \text{HCl}$  (NIEMEN-TOWSKI, *B.* 30, 3064). Beim Destillieren mit o-Aminophenol entsteht Methenylaminophenol  $\text{C}_6\text{H}_4 < \text{N} > \text{CH}$  (NIEM., *B.* 30, 3064).

Verhalten im Tierkörper: HALSEY, *H.* 25, 334.

$\text{NaCH}_2\text{ON} = \text{HCO} \cdot \text{NHNa}$  bzw.  $\text{HC(ONa):NH}$ . *B.* Aus Formamid und Natriumäthylat (FREER, SHERMAN, *Am.* 18, 580; 20, 226). Durch Verreiben von Formamid mit Natriumamid unter Benzol und Kochen der Mischung (TITHERLEY, *Soc.* 71, 466). Krystallinisch. In trockenem Zustande beständig (F., SH.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol (T.). Reaktion mit Silbernitratlösung: TITHERLEY, *Soc.* 71, 466; FREER, SHERMAN, *Am.* 20, 227; vgl. auch TITHERLEY, *Soc.* 79, 409. —  $(\text{HO})\text{HgCH}_2\text{ON}$ . Weißes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, sowie langsam bei der Einw. des Lichtes (B. FISCHER, GRÜTZNER, *Ar.* 232, 330; *B.* 27 Ref., 881). —  $2(\text{ClHgCH}_2\text{ON}) + 3\text{HCl}$ . Nadeln (B. F., G.). —  $\text{ClHgCH}_2\text{ON} + \text{HCl}$ . Nadeln (B. F., G.). —  $(\text{CH}_3\text{ON})_4 + \text{H}_2\text{P}^+\text{Cl}_6$ . Gelbe Nadeln (WEBER, *B.* 36, 154).

**Ameisensäure-oxymethylamid, Oxymethyl-formamid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N} = \text{HCO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus 20 g Formamid und 32,36 g Formaldehyd von 41,18% mit 2 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (EINHORN, LADISCH, *A.* 343, 264). Aus Formamid und Polyoxymethylen bei 120–150° unter Druck (KALLE & Co., D. R. P. 164610; *C.* 1905 II, 1751). — Farbloses Öl. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther (E., L.). — Spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab (E., L.). Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser oder Säuren unter Bildung von Formaldehyd, mit Alkalien unter Bildung von Ammoniak (K. & Co.). Kondensiert sich mit p-Nitrophenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu N-Formyl-nitrooxybenzylamin (E., L.).

**Ameisensäure-[β,β,β-trichlor-α-oxy-äthyl]-amid, N-[β,β,β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-formamid**, β,β,β-Trichlor-α-oxy-α-formylamino-äthan, Chloralformamid („Chloral-amid“)  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}_3 = \text{HCO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CCl}_3$ . *B.* Aus Chloral und Formamid (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 50586; *Frdl.* II, 524). — Krystalle. F: 115–116°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Glycerin und Aceton; löslich in Wasser. Geruch- und geschmacklos (SCH.). Liefert mit Benzoylchlorid und Natronlauge Trichloräthyliden-formamid  $\text{HCO} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_3$  (MOSCHELES, *B.* 24, 1803). Wirkt hypnotisch. — Zum Nachweis und zur Prüfung auf Reinheit vgl. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg., S. 116.

**Trichloräthyliden-bis-formamid, β,β,β-Trichlor-α,α-bis-[formylamino]-äthan**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_3 = (\text{HCO} \cdot \text{NH})_2\text{CH} \cdot \text{CCl}_3$ . *B.* Durch freiwillige Zersetzung von Chloralammoniak

bei gewöhnlicher Temperatur (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] 27, 320). Beim Erhitzen von Chloral mit Formamid (B., *Ch.*, *A. ch.* [6] 27, 326). — Tafeln (aus Eisessig). F: 216—217°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther. Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Chlorwasserstoffsäure in Chloral, Ammoniumchlorid und Kohlenoxyd.

**Verbindung  $C_4H_5O_2N_2Cl_3$ .** B. Aus Trichloräthylidenbisformamid und Essigsäureanhydrid bei 150° (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] 27, 324). — Nadeln. Löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol usw. Zersetzt sich beim Schmelzen. Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Chlorwasserstoffsäure unter Bildung von Chloral, Ammoniumchlorid, Kohlenoxyd und Essigsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol und Zinkstaub entstehen Acetamid und Paraldehyd.

**Trichloräthyliden-formamid  $C_3H_2ONCl_3 = HCO \cdot N : CH \cdot CCl_3$ .** B. Aus Chloralformamid durch Benzoylchlorid und Natronlauge (MOSCHELES, *B.* 24, 1803). — Krystalle. F: 193°. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

**N-[ $\beta$ - $\gamma$ -Trichlor- $\alpha$ -oxy-butyl]-formamid, Butyrylchloralformamid  $C_6H_5O_2NCl_3 = HCO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ .** B. Beim Zusammenschmelzen von Butyrylchloral mit Formamid (SCHIFF, *B.* 25, 1690; TARUGI, *G.* 24 I, 233; vgl. FREUNDLER, *C. r.* 143, 684; *Bl.* [4] 1, 203). — Nicht rein erhalten.

**Isobutyliden-bis-formamid  $C_6H_{12}O_2N_2 = (HCO \cdot NH)_2CH \cdot CH(CH_3)_2$ .** B. Aus Isobutyraldehyd und Formamid in Gegenwart von Pyridin bei 170—180° (REICH, *M.* 25, 936). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 172°. Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Wasser. — Gibt beim Kochen mit wäbr. Schwefelsäure Isobutyraldehyd und Ammoniak.

**Formiminomethyläther  $C_2H_5ON = HN : CH \cdot O \cdot CH_3$ .** — Hydrochlorid  $C_2H_5ON + HCl$ . Prismen (PINNER, *B.* 16, 1644).

**Formiminoäthyläther  $C_3H_5ON = HN : CH \cdot O \cdot C_2H_5$ .** Literatur: PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892]. — B. Man leitet unter fortwährendem Umschütteln (etwas über 1 Mol.-Gew.) trocknen Chlorwasserstoff in ein in einem Kältegemisch befindliches Gemenge aus (1 Mol.-Gew.) wasserfreier Blausäure, (1 Mol.-Gew.) absolutem Äthylalkohol und der 3—4-fachen Menge absoluten Äthers; nach dem Einleiten des Gases wird das Gemisch noch eine halbe Stunde lang im Kältegemisch geschüttelt (PINNER, *B.* 16, 354, 1644; 28, 2454). Es scheidet sich hierbei das Hydrochlorid aus. — Hydrochlorid  $C_3H_5ON + HCl (= HC(NH_2)(O \cdot C_2H_5)Cl?)$ ; vgl. STIEGLITZ, *Am.* 21, 101). Prismen. Zerfällt beim Aufbewahren unter Abscheidung von Salmiak (P., *B.* 16, 354). Zersetzt sich beim Erhitzen in  $C_2H_5Cl$ , Ameisensäureäthylester, salzsaures Formamidin und etwas Salmiak (P., *B.* 16, 355). Bei der Einw. von konz. wäbr. Kalilauge entsteht neben viel Ammoniak ein eigentümlich riechendes, bei 80° siedendes Öl (P., *B.* 16, 355). Beim Behandeln des in Äther verteilten Salzes mit festem Natriumhydroxyd entsteht „dimolekulare Blausäure“  $C_2H_2N_2$  (s. u. (NEF, *A.* 287, 334; vgl. PINNER, *B.* 28, 2457). Mit alkoh. Ammoniak entsteht salzsaures Formamidin (P., *B.* 16, 357, 1647). Gibt mit Methylalkohol Orthoameisensäure-dimethyläthylester und mit Äthylalkohol Orthoameisensäure-triäthylester (PINNER, *B.* 16, 355, 356, 1644). Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Verbindung  $HN : CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (P., *B.* 16, 1653). Gibt mit alkoholischem Methylamin das Amidinsalz  $HC(:N \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$ ; analog reagieren Äthylamin und Anilin (P., *B.* 16, 358, 1648). Mit Dimethylamin in Alkohol entsteht das Amidinsalz  $HN : CH \cdot N(CH_3)_2 + HCl$  (P., *B.* 16, 1650). Bei der Umsetzung mit Diäthylamin in Alkohol werden das Amidinsalz  $HN : CH \cdot N(C_2H_5)_2 + HCl$  und eine Verbindung  $C_{10}H_{21}N_3$  (s. bei Diäthylamin, Syst. No. 336) erhalten (P., *B.* 16, 1650; 17, 179). Setzt sich mit  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin zu Formhydroxamsäureoximidbenzyläther  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot N : CH \cdot NH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  um (SCHRÖTER, PESCHKES, *B.* 33, 1985). Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol die Verbindung  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  (s. Syst. No. 2041) (P., *B.* 17, 2002). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz  $C_3H_5ON + HCl + HgCl_2$ . B. Man mischt 20 g  $Hg(CN)_2$  und 21,6 g  $HgCl_2$  mit 7,3 g Alkohol, der mit dem mehrfachen Volumen absol. Äther verdünnt ist und leitet trocknen Chlorwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit stark raucht (HILL, BLACK, *Am.* 31, 207). Platten.

**„Dimolekulare Blausäure“  $C_2H_2N_2$ .** Konstitution vielleicht  $HN : CH \cdot NC$ . (Vgl. MICHAEL, HIBBERT, *A.* 364, 70 Anm. 31). — B. Beim Versetzen von salzsaurem Formiminoäther in Äther mit festem Ätznatron (NEF, *A.* 287, 337; vgl. dazu PINNER, *B.* 28, 2457). Aus Thioformamid oder seinem Hydrat beim Erwärmen im Vakuum auf 80° (Badtemperatur) (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* 42, 1915). — Sublimiert in flachen Rhomboedern und Prismen. F: 87° (N.). Kp: 120—125° (N.). Sehr flüchtig (N.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther bei -5° (N.). — Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° entstehen Ammoniak, Ameisensäure und Formamidin (N.). Verdünnte Säuren oder Natronlauge spalten glatt in Ammoniak und Ameisensäure (N.). Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Lösung in absolutem Äther fällt salzsaures Dichlormethylformamidin (vgl. GATTERMANN, SCHNITZPAHN, *B.* 31, 1770) aus (N.).

**Formiminopropyläther**  $C_4H_9ON = HN:CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . — Hydrochlorid. Krystalle. Ziemlich löslich in Äther (P., B. 16, 1644).

**Formiminoisobutyläther**  $C_5H_{11}ON = HN:CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . — Hydrochlorid. Blättchen (aus Äther). Ziemlich löslich in Äther (P., B. 16, 1644).

**Formiminoisamyläther**  $C_6H_{13}ON = HN:CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . — Hydrochlorid. Blättchen (P., B. 16, 1644).

**Bis-[formimino]-äthylen-äther**  $C_4H_8O_2N_2 = HN:CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH:NH$ . B. Das Hydrochlorid entsteht, wenn man in ein durch Eis gut gekühltes Gemisch von 1 Mol.-Gew. Glykol und 2 Mol.-Gew. Blausäure (verdünnt mit dem 4-fachen Gewicht absoluten Äthers) trocknen Chlorwasserstoff einleitet (PINNER, B. 16, 1653). — Das Hydrochlorid  $C_4H_8O_2N_2 + 2HCl$  verhält sich im allgemeinen wie das Hydrochlorid des Formiminoäthyläthers.

**Aminomethandisulfonsäure** (Schwefligsäure-Derivat des Formamids)  $CH_3O_6NS_2 = NH_2 \cdot CH(SO_3H)_2$ . B. Das saure Kaliumsalz entsteht beim Auflösen von 100 g Cyankalium (von 99<sup>0</sup>/<sub>10</sub>) in der mit  $SO_2$  gesättigten Lösung von 150 g KOH in 600 g Wasser (v. PECHMANN, MANCK, B. 28, 2376; D. R. P. 79885; B. 28 Ref., 522). Man erwärmt, indem man von Zeit zu Zeit bei Auftreten alkalischer Reaktion vorsichtig mit Salzsäure ansäuert, 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>–2 Stunden auf 100° und fällt dann das Salz durch konz. Salzsäure. — Das Kaliumsalz liefert mit salpetriger Säure diazomethandisulfonsaures Kalium. —  $KCH_3O_6NS_2$ . Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in  $HCN$ ,  $KHSO_3$  und  $SO_2$ . —  $K_2CH_3O_6NS_2 + H_2O$ . Rhomboeder oder feine Nadeln (aus heißem Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser.

**Ameisensäureimidchlorid, Formimidechlorid**  $CH_2NCl = HCl:NH$ . B. Man sättigt wasserfreie Blausäure mit trockenem Chlorwasserstoff bei –15° und erwärmt die Lösung im geschlossenen Gefäß auf 35–40° (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 129). — Krystallinisch. Unlöslich in Äther. — Wird von Wasser in  $NH_4Cl$  und Ameisensäure zerlegt.  $NH_3$  spaltet in  $NH_4Cl$  und  $NH_4 \cdot CN$ . Kalilauge liefert  $KCl$ ,  $NH_3$  und  $KCHO_2$ . Mit Alkohol entsteht salzsaures Methenylamidin.

**Ameisensäureimidbromid, Formimidbromid**  $CH_2NBr = HBr:NH$ . B. Aus wasserfreier Blausäure und Bromwasserstoff in einer Kältemischung (GAL, A. 138, 38). — Gelblichweiße Körner. Unlöslich in Äther und Chloroform. — Wird durch Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff und Cyanwasserstoff zersetzt. Gibt mit Kalilauge Ammoniak, Kaliumbromid und ameisensaures Kalium.

**Ameisensäureimidjodid, Formimidjodid**  $CH_2NI = HCl:NH$ . B. Beim Einleiten von trockenem Jodwasserstoff in wasserfreie Blausäure (GAL, A. 138, 38; GAUTIER, A. ch. [4] 17, 142). — Sehr unbeständige Krystalle. — Wird von Wasser sofort zersetzt.

#### Nitril der Ameisensäure.

**Methan-nitril, Cyanwasserstoff, Formonitril, Blausäure**  $CHN = HC:N$  bezw.  $>C:NH$  oder  $\overset{IV}{C}:NH$ . Zur Konstitution vgl.: BRÜHL, B. 26, 309; Ph. Ch. 16, 519; NFF, A. 287, 267, 351; KIESERITZKY, Ph. Ch. 28, 406; CHATTAWAY, WADMORE, Soc. 81, 191; WADE, Soc. 81, 1596; LEMOULT, C. r. 143, 903; PERATONER, PALAZZO, R. A. L. [5] 16 II, 501; G. 38 I, 114; MICHAEL, HIBBERT, A. 364, 64. Vgl. ferner die Literatur über die Konstitution der Metallcyanide, S. 40.

**Literatur:** FEUERBACH, Die Cyanverbindungen [Wien 1896]. — BÖSSNER, FR., Die Verwertung der ausgebrauchten Gasmasse auf Blutlaugensalz, Ammoniak- und Rhodanverbindungen [Leipzig und Wien 1902]. — ROBINE, L'industrie des cyanures [Paris 1903]. — BERTELSMANN, W., Die Technologie der Cyanverbindungen [München und Berlin 1906]. — DONATH, E. und FRENZEL, K., Die technische Ausnutzung des atmosphärischen Stickstoffs [Leipzig und Wien 1907]. — PERONA, V., L'acido cianidrico nel regno vegetale e glucosidi cianogenetici scoperti e studiati nell'ultimo decennio [Turin 1907]. — KÖHLER, H., Die Industrie der Cyanverbindungen [Braunschweig 1914].

**Geschichtliches.** Im Jahre 1704 entdeckten DIESBACH und DIPPPEL das Berlinerblau (vgl. BERTELSMANN, Die Technologie der Cyanverbindungen [München und Berlin 1906], S. 60), das zum ersten Male 1710 in den Miscellanea Berolinensia erwähnt wird (vgl. KOPP, Geschichte der Chemie, 4. Teil [Braunschweig 1847], S. 369). Das Verfahren zur Darstellung des Berlinerblaus blieb zunächst unbekannt, bis es 1724 von WOODWARD in den Philosophical Transactions mitgeteilt wurde. 1752 ermittelte MACQUEB die wechselseitigen Beziehungen zwischen Blutlaugensalz und Berlinerblau; 1772 erwähnen SAGE und 1775 BERGMAN, Blutlaugensalz in fester Form erhalten zu haben. Durch Destillieren von Berlinerblau oder Blutlaugensalz mit Schwefelsäure gewann 1782 SCHEELE Cyanwasserstoff in wäßr. Lösung. Die von SCHEELE ermittelte qualitative Zusammensetzung des Cyanwasserstoffs

wurde 1787 von BERTHOLLET bestätigt. Wasserfreien Cyanwasserstoff erhielt ITTNER 1809 als Gas und GAY-LUSSAC 1811 als Flüssigkeit. Letzterer teilte 1815 die Analyse des Cyanwasserstoffes mit, den er als die Wasserstoffverbindung eines zusammengesetzten, „cyanogene“ genannten Radikals auffaßte (vgl. KOPP, l. c.). Im Jahre 1803 stellt VAUQUELIN (*A. ch.* [1] 45, 206), veranlaßt durch eine Untersuchung von SCHRADER, Cyanwasserstoff aus bitteren Mandeln und Aprikosenkernen dar, 1812 BERGEMANN (*A. ch.* [1] 83, 215) aus der Rinde von *Prunus padus*.

#### Vorkommen des Cyanwasserstoffs.

In vielen Pflanzen finden sich glykosidische Stoffe, die leicht Cyanwasserstoff abspalten. Das am frühesten aufgefundene und bekannteste dieser Glykoside (s. Syst. No. 4776) ist das Amygdalin (ROBIQUET, BOUTRON-CHARLARD, *A. ch.* [2] 44, 352), das sich in vielen Pomaceen und Primaceen findet und bei der Spaltung Benzaldehyd, Zucker und Blausäure liefert. Weitere, Blausäure abspaltende Glykoside sind: das Linamarin oder Phaseolunatin (DUNSTAN, HENRY, *C.* 1903 II, 1333; JORISSEN, *C.* 1907 I, 1410), Lotusin (DUNSTAN, HENRY, *C.* 1901 II, 593), Dhurrin (DUNSTAN, HENRY, *Chem. N.* 85, 301), Gynocardin (POWER, LEES, *Soc.* 87, 352), Sambunigrin (GUIGNARD, *C. r.* 141, 16; BOURQUELOT, DANJOU, *C. r.* 141, 59) und Prulaursin (HÉRISSEY, *C. r.* 141, 959; *Ar.* 245, 465). Zusammenstellung über Blausäure liefernde Stoffe im Pflanzenreich s. ČZAPEK, *Biochemie der Pflanzen*, Bd. II [Jena 1905], S. 252 ff., sowie GRESHOFF, *Ar.* 244, 397, 665; *C.* 1907 I, 125, 572. Cyanwasserstoff abspaltende Glykoside sind ferner in folgenden Pflanzen nachgewiesen: in den jungen Blättern von *Pteris aquilina* L. (GR., *C.* 1908 II, 334); in *Triglochin maritima*, *Triglochin palustris* und *Scheuchzeria palustris* (GR., *C.* 1908 II, 1446); *Sorghum nigrum* L., *Lamarckia aurea* L., *Stipa tortilis* L., *Holcus lanatus* L., *Catabrosa aquatica* L., *Briza minor* L., *Poa pratensis* L., *Festuca Poa* Kunth (COUPEROT, *C.* 1909 I, 387); in *Viscachera Pucara* (Rinc) (HÉBERT, *Bl.* [3] 35, 920); in den Samen von *Vicia angustifolia* (BERTRAND, *C. r.* 143, 832; *Bl.* [4] 1, 151); in den Samen vieler *Strychnos*-Arten (LAURENT, *C.* 1907 I, 1339; vgl. HÉRISSEY, *C. r.* 144, 575); in den Blättern von *Merremia vitifolia* (WEEHUIZEN, *C.* 1906 II, 1132); in *Linaria striata* (BOURQUELOT, *C.* 1909 II, 2087); in den Blättern von *Sambucus nigra* var. *laciniata* Hort. und von *Sambucus nigra* var. *pyramidalis* Hort. (BOURQUELOT, DANJOU, *C.* 1905 II, 1267; *Ar.* 245, 206); in *Pyrethrum caucasicum* Wild., *Dimorphotheca pluvialis* Moench., *Cirsium arvense* Lmk., *Centaurea montana* L., *Centaurea solstitialis* L., *Aplotaxis candicans* D. C. (COUP., *C.* 1909 I, 387).

In einigen Pflanzen findet sich freier Cyanwasserstoff neben glykosidisch gebundenem, so in den Blättern von *Thalictrum aquilegifolium* (VAN ITALIE, *C.* 1910 I, 2026; *Ar.* 248, 251; vgl. VAN ITALIE, *C.* 1905 II, 1455, 1504; *Ar.* 243, 553) und in den Blättern von *Pangium edule* (GRESHOFF, *B.* 23, 3549; DE JONG, *R.* 28, 28).

Cyanwasserstoffgehalt des Zigarrenrauches: HABERMANN, *H.* 37, 1; THOMS, *H.* 37, 250.

#### Bildungen des Cyanwasserstoffs bzw. seiner Salze.

Zusammenstellung und kritische Besprechung der bis 1889 bekannt gewordenen Bildungen: BRENNEMAN, *Am. Soc.* 11, 2, 31.

Cyanwasserstoff entsteht aus den Elementen Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenstoff unter dem Einfluß hoher Temperaturen. Er wird erhalten, wenn man in den elektrischen Lichtbogen durch röhrenförmige Kohlen Wasserstoff und Luft getrennt einführt (DEWAR, *Chem. N.* 39, 282). Man läßt in einem Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff zwischen Kohlen spitzen Induktionsfunken übergehen oder erzeugt zwischen ihnen einen Lichtbogen (WALLIS, *A.* 345, 356). Beim Überleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Stickstoff über einen glühenden Kohlenstab (v. WARTENBERG, *Z. a. Ch.* 52, 304). Bei der Einw. von feuchter Luft auf Holzkohle bei 1100–1340° (WOLTERECK, *C. r.* 146, 929).

Blausäure bzw. Ammoniumcyanid entsteht beim Überleiten von Ammoniak über rotglühende Kohle (CLOUET, *A. ch.* [1] 11, 30; LANGLOIS, *A. ch.* [3] 1, 111; *C. r.* 65, 964; KUHLMANN, *A.* 38, 63; WELTZIEN, *A.* 132, 225; BERGMANN, *C.* 1896 I, 744, 802; v. WARTENBERG, *Z. a. Ch.* 52, 309). Beim Leiten eines Gemenges von Ammoniak, Wasserstoff und Stickstoff über Kohle, welche auf 1100° erhitzt ist (LANCE, *C. r.* 124, 819; vgl. LANCE, DE BOURGADE, D. R. P. 100775; *C.* 1899 I, 766). Beim Überleiten von Ammoniak und Wasserstoff über Holzkohle oberhalb 700° (VOERKELIUS, *Ch. Z.* 33, 1025, 1080). Durch Überleiten von stark erhitzten Kohlenwasserstoffen mit Ammoniak über glühende Kohle (SCHULTE, SAPP, D. R. P. 75883; *B.* 27 Ref., 927). — Alkalicyanid entsteht durch Überleiten von Ammoniak über ein Gemenge von Kohle und Kaliumhydroxyd bei Rotglut (KUHLMANN, *A.* 38, 63). Beim Zusammenschmelzen von Natriumamid mit Kohle im Wasserstoffstrom (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 91). Beim Auftropfen von geschmolzenem Natriumamid oder Kaliumamid auf Kohle bei Rotglut (CASTNER, D. R. P. 90999; *Z. Ang.* 10, 288; vgl. dazu Deutsche Gold-

und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 148045; C. 1904 I, 411). Beim Erhitzen von Magnesiumnitrid mit Kohle und Alkalicarbonat oder besser Alkalimetall (O. SCHMIDT, D. R. P. 176080, 180118; C. 1908 II, 1670; 1907 I, 1163). Beim Erhitzen von Titanstickstoffverbindungen und Kaliumcarbonat oder -sulfat in Gegenwart von Kohle (Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 200986; C. 1908 II, 838). Beim Erhitzen von Titanstickstoffverbindungen und Bariumoxyd oder -carbonat in Gegenwart von Kohle (Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 200986; C. 1908 II, 838). Beim Erhitzen von Eisennitrid, Kohle und Natrium (FOWLER, Soc. 79, 297). — Blausäure entsteht neben Wassergas beim Überleiten eines Gemisches von Ammoniak und Stickoxydul über hellrotglühende Kohle (ROEDER, GRÜNWALD, D. R. P. 132909; C. 1902 II, 235).

Alkalicyanid entsteht bei der Einw. von Stickstoff auf glühende Kohle in Gegenwart von Alkalihydroxyd oder -carbonat (FOWNES, zitiert von ERDMANN, MARCHAND, J. pr. [1] 26, 412; H. DELBRÜCK, J. pr. [1] 41, 163; BUNSEN, PLAYFAIR, J. pr. [1] 42, 397; POSSOZ, BOISSIÈRE, C. r. 26, 204; RIEKEN, A. 79, 77; ARMENGAUD, J. 1853, 738; LANGLOIS, A. ch. [3] 52, 326). Zur Herstellung von Alkalicyaniden mittels des Stickstoffs der Luft aus mit metallischem Eisen und Kohle versetzten geschmolzenen Alkalien (V. ADLER, D. R. P. 12351, 18945, 24334, 32334) vgl. TÄUBER, B. 32, 3152. Berlinerblau entsteht beim Glühen eines Gemenges von Pottasche, Eisenfeilspänen und Koks oder Steinkohle an der Luft (THOMPSON, zitiert bei ERDMANN, MARCHAND, J. pr. [1] 26, 413). Erdalkalicyanid entsteht beim Überleiten von Luft über ein glühendes Gemenge von Baryt und Kohle (MARGUERITE, SOURDEVAL, J. 1860, 224). Beim Erhitzen der Erdalkalicarbonate mit Zuckerkohle und Stickstoff auf Temperaturen zwischen 900° und 1400° (KÜHLING, B. 40, 310; KÜHLING, BERKOLD, B. 41, 28). Einfluß von Zuschlägen auf die Bildung von Cyaniden aus Kohle, Stickstoff und Alkalien bezw. Erdalkalien oder den entsprechenden Carbonaten, so von Wasserglas: MEHNER, D. R. P. 151644; C. 1904 I, 1505; von Fluoriden: CARO, D. R. P. 212706; C. 1909 II, 765. Man mischt 4 Tle. eines Alkalicarbonats oder -oxyds mit 1 Tl. eines Erdalkalicarbonats oder -oxyds und 2 Tln. Koks oder Holzkohle oder Paraffinkoks und erhitzt das Gemisch in einem Luftstrom, der mit Kohlenwasserstoffdämpfen beladen sein kann (YOUNG, C. 1895 I, 670). — Beim Überleiten von Ammoniakgas über ein Gemenge von Kaliumcarbonat und Kohle bei Rotglut; an Stelle von Ammoniak läßt sich auch Ammoniumcarbonat verwenden (DESFOSSÉS, A. ch. [2] 38, 158). Beim Glühen eines Gemisches von Kaliumcarbonat, Zuckerkohle und salpetersaurem Ammonium (H. DELBRÜCK, J. pr. [1] 41, 162). — Durch Erhitzen von Phospham  $\text{PN}_2\text{H}$  mit Kaliumcarbonat unter Zusatz von Kohle (VIDAL, D. R. P. 95340; C. 1898 I, 542). Beim Erhitzen von Borstickstoff, den man durch Glühen von Borax mit Salmiak gewinnt, mit Kaliumcarbonat und Kienruß auf Dunkelrotglut (Moise, D. R. P. 91708; C. 1897 II, 156).

Cyanwasserstoff bildet sich beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemisch von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd (GRUSZKIEWICZ, Z. El. Ch. 9, 83). In geringer Menge beim Durchleiten von Kohlenoxyd und Ammoniak durch ein Rohr, das mit Porzellanstückchen gefüllt ist und auf 1100° erhitzt wird (BERGMANN, C. 1896 I, 803). Beim Erhitzen von Kohlenoxyd mit Ammoniak in Gegenwart von Platinschwamm (in sehr geringer Menge) (KUHLMANN, A. 38, 62; JACKSON, NORTHALL-LAURIE, Soc. 87, 433). Alkalicyanid entsteht beim Überleiten von Kohlenoxyd und Ammoniak über erhitztes Kaliumhydroxyd in Gegenwart von Kohle (MILLS, C. 1905 I, 1463). Man erhitzt Kalium in Kohlenoxydgas und glüht das Reaktionsprodukt im Stickstoffoxydgasstrom (H. DELBRÜCK, J. pr. [1] 41, 162). — Beim Zusammenschmelzen von Kalium mit kohlen-saurem Ammonium (H. DEL., J. pr. [1] 41, 163). Beim gleichzeitigen Überleiten von Ammoniak und Kohlen-säure über erhitztes Kalium (H. DEL., J. pr. [1] 41, 163). Beim Glühen eines Gemisches von Alkalicarbonat und Zink im Ammoniakstrom (HOOD, SALAMON, D. R. P. 87613; B. 29 Ref., 722; vgl. auch HOOD, SAL., C. 1895 I, 670). — Beim Überleiten von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak über glühendes Eisen oder Kupfer (SCHWARTZ, Dinglers polytechnisches Journal 191, 399).

Bei der Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Methan und Stickstoff (FIGUIER, Bl. [2] 46, 61). Beim Verpuffen eines Gemisches von Acetylen und Stickstoff (MIXTER, C. 1900 II, 1007). Aus Acetylen und Stickstoff im elektrischen Lichtbogen (HOYERMANN, Ch. Z. 26, 71). Beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff (BERTHELOT, A. 150, 60). Aus Carbiden der Alkalien oder alkalischen Erden durch Erhitzen in einem Strom von Stickstoff und Wasserdampf oder in einem Strom von trockenem Ammoniak bezw. Stickoxyd (CARO, FRANK, D. R. P. 88363, 92587; B. 29 Ref., 816; C. 1897 II, 654). Aus Carbiden und Stickstoff in Gegenwart von absichtlich der Reaktionsmasse beigegebenen oder darin erzeugten Oxyden (CARO, FRANK, D. R. P. 95660; C. 1898 I, 813). Beim Erhitzen von technischem Bariumcarbid mit Stickstoff (KÜHLING, BERKOLD, Z. Ang. 22, 193). Man bringt Erdalkalicarbid durch Erhitzen mit gekörntem Koks bis zur Schmelztemperatur in feine Verteilung und behandelt die eben erstarrte Masse

mit Stickstoff (The Ampère Elektro-Chemical Co., D. R. P. 149594; C. 1904 I, 974). Beim Erhitzen von Alkalioxyd oder Erdalkalioxyd unter Überleiten von Luftstickstoff und möglichst wasserstoffarmem Leuchtgas auf Weißglut (DE LAMBILLY, D. R. P. 63722; C. 1892 II, 1015). — Beim Glühen von Cyanstickstoffnit in Wasserdampf (WÖHLER, A. 73, 35). — Aus Acetylen und Ammoniak im elektrischen Lichtbogen (HOYERMANN, Ch. Z. 26, 70). Beim Überleiten eines Gemisches von Ammoniak, Wasserstoff und einer Kohlenstoffverbindung, z. B. Acetylen, Alkohol usw., über erhitzten platinirten Bimsstein (WOLTERBECK, D. R. P. 151130; C. 1904 I, 1306). Beim Überleiten von Ammoniakgas über Calciumcarbid bei 650° (SALVADORI, G. 35 I, 238). Beim Verbrennen von ammoniakhaltigem Leuchtgas mit ruhender Flamme (DE ROMILLY, C. r. 65, 865; vgl. LE VOIR, J. pr. [1] 76, 445). Beim Durchgang elektrischer Funken durch ein Gemisch von Ammoniakdampf und Diäthylätherdampf (PERKIN, J. 1870, 399). — Durch Verpuffen eines Gemisches von Acetylen und Stickoxyd mittels des elektrischen Funkens (HUNTINGTON, D. R. P. 92852; C. 1897 II, 1166). Beim Überleiten von Alkoholdämpfen und Stickoxydgas über Platinschwamm bei Rotglut (KUHLMANN, A. 29, 286). — Man leitet Stickstoff durch Benzol und läßt durch das benzolhaltige Gas den elektrischen Funken schlagen (PERKIN, J. 1870, 399).

Beim Durchleiten von Ammoniak und Chloroform durch ein rotglühendes Rohr oder beim Erhitzen von  $CHCl_3$  mit alkoholischem Ammoniak auf 180–190° (HEINTZ, A. 100, 369; vgl. CLOEZ, C. r. 46, 348; J. 1858, 345). Beim Vermischen von  $CHCl_3$  mit Ammoniak und Kalilauge (HOFMANN, A. 144, 116). Bei der Einw. von Chloroform, Jodoform oder Tetrachlorkohlenstoff auf eine Lösung von Natriumammonium in flüssigem Ammoniak, neben anderen Produkten (CHABLAY, C. r. 140, 1262). Beim Eintragen von Natriumamid in Chloroform bei gelinder Wärme (MEUNIER, DESPARMET, C. r. 144, 273; Bl. [4] 1, 342).

Aus Dicyan und Wasserstoff durch dunkle elektrische Entladung (BOILLOT, J. 1873, 293) oder durch Erhitzen auf 500–550° (BERTHELOT, A. ch. [5] 18, 380). Einige Metallcyanide  $[KCN, Zn(CN)_2, Cd(CN)_2]$  entstehen durch Einw. von Dicyan auf die Metalle, zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur (BERTHELOT, A. ch. [5] 18, 381). Durch Überleiten von trockenem Dicyan über Alkalihydrür bei gewöhnlicher Temperatur (MOISSAN, A. ch. [8] 6, 317). — Beim Zusammenschmelzen von Dinatriumcyanamid mit ausgeglühtem Lampenruß (DRECHSEL, J. pr. [2] 21, 90). Aus dem Gemisch von Cyanamidnatrium und Kohle bei Rotglut in theoretischer Menge bei Gegenwart von Oxyden oder Carbonaten der Alkalien oder Erdalkalien (FRANK, CARO, D. R. P. 116087, 116088; C. 1900 II, 1222). Aus Bariumcyanamid durch Erhitzen mit Methan, Äthylen, Benzol oder Kohlenoxyd auf 600° bis 800° (Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R. P. 197394; C. 1908 I, 1748). Man schmilzt Alkali- cyanid, z. B. Natriumcyanid, trägt die berechnete Menge Alkalimetall und Kohle ein und leitet bei einer Temperatur, die gerade genügt, um das Cyanid flüssig zu halten, Ammoniak durch die Schmelze; hierbei entsteht zunächst Dialkalicyanamid (vgl. Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 124977; C. 1901 II, 1100); durch Erhöhung der Temperatur wird dann das Cyanamidsalz in das Cyanid übergeführt (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 126241, 148046, 149678; C. 1901 II, 1184; 1904 I, 64, 908). Beim Verschmelzen von Dicyandiamid mit Soda und Kohle, neben anderen Produkten (ERLWEIN, Z. Ang. 16, 535). Cyanwasserstoff entsteht neben Ammoniak, Wasserstoff und Methan beim Erhitzen von Methylamin auf Rotglut (WURTZ, A. ch. [3] 30, 454). Beim Anzünden einer wäßr. Methylaminlösung (TOLLENS, Z. 1866, 516). Bei der Oxydation von Methylamin mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, SELIGMANN, B. 35, 4299). Aus Dimethylamin durch Erhitzen auf 820–1120°, neben Methan und Wasserstoff (VOERKELIUS, Ch. Z. 33, 1091). Aus Trimethylamin bei 800–1000°, neben Methan (V., Ch. Z. 33, 1091). Beim Erhitzen von technischem Trimethylamin (Gemisch von Mono-, Di- und Trimethylamin) in Gasretorten auf helle Rotglut (ÖRTLIEB, MÜLLER; vgl. WILHELM, Bl. [2] 41, 449).

Beim Erwärmen von Formaldoxim mit Phosphorsäureanhydrid (DUNSTAN, BOSSI, Soc. 73, 360). Beim Destillieren von Formamid mit wasserfreier Phosphorsäure (HOFMANN, Soc. 16, 74; J. 1863, 320). Man leitet Dämpfe von Formamid bei 200° oder von Ammoniumformiat bei 360° in geschmolzenes Alkali (GLOCK, D. R. P. 108152; C. 1900 I, 1115). Durch Erhitzen von Phospham mit Ameisensäure auf 150–200° (VIDAL, D. R. P. 101391; C. 1899 I, 960). — Man entschweifelt Kaliumrhodanid mittels Bleiglätte und erhitzt das erhaltene Kaliumcyanat mit Lampenruß auf helle Rotglut (WARREN, Chem. N. 62, 252). Beim Erhitzen von Alkali- oder Erdalkalirhodaniden mit Blei oder Zink in Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien (PLAYFAIR, C. 1891 II, 399). Durch Einw. von Zinkstaub auf Kaliumrhodanid bei Gegenwart von 1–2% Ätzkali (LÜTTKE, D. R. P. 89607; B. 29 Ref., 1197). Durch Erhitzen von Rhodaniden mit einem Gemisch von Eisen und Blei oder Zink (PLAYFAIR, C. 1891 II, 399). Durch Erhitzen der Lösung von Rhodaniden mit Eisenfeile in Gegenwart von Ferrochlorid auf 140–150° (CONROY, C. 1898 I, 917). Man behandelt Rhodansalze in wäßr. Lösung mit Kupfersulfat in Gegenwart von Eisensulfat oder von schwefliger Säure, zerlegt das erhaltene Kupferrhodanür durch Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff unter Druck und elektrolysiert die hierbei gewonnene wäßr. Lösung

der Rhodanwasserstoffsäure (PARKER, ROBINSON, *J.* 1890, 2690). Bei der Oxydation von Rhodansalzen mittels Salpetersäure (ALT, *B.* 22, 3258; United Alkali Company, D. R. P. 97896; C. 1898 II, 837; CONROY, *C.* 1899 II, 233; TSCHERNIAC, D. R. P. 145748; *C.* 1903 II, 1151; vgl. auch TSCH., D. R. P. 160637; *C.* 1905 I, 1548). — Durch 2–3-stündiges Erhitzen von 15 g neutralem Kupferacetat mit 30 g Ammoniak (von 21° Bé) (VITTENET, *Bl.* [3] 21, 261). Beim Schmelzen von Natriumacetat mit Natriumnitrit entstehen Cyanwasserstoff und Natriumcyanid (KERR, *B.* 30, 610).

Cyanwasserstoff wird bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen mit Salpetersäure erhalten, wobei nach HANTZSCH (*A.* 222, 65) vielleicht zunächst Oximinoverbindungen entstehen, die leicht unter Bildung von Kohlensäure, Cyanwasserstoff und Wasser weiteroxydiert werden; so findet sich Blausäure unter den Oxydationsprodukten des Äthylalkohols (vgl. *Gm.* I, 564), des Paraffins (GILL, MEUSEL, *Z.* 1869, 66), des Zuckers (BUOLS, EVANS, DESCH, *B.* 26 Ref., 783). Beim Erhitzen von Phenolen und Chinonen, deren p-Stellung oder beide o-Stellungen frei sind, mit 20%iger Salpetersäure, sowie mit salpetriger Säure (SEYEWETZ, POIZAT, *C. r.* 148, 286; *Bl.* [4] 5, 489). Durch Oxydation von aromatischen Nitro- oder Nitrosoverbindungen, deren o- oder p-Stellung frei oder durch eine Hydroxylgruppe substituiert ist, mit Ammoniumpersulfat in siedender wäßr. Lösung (SEYEWETZ, POIZAT, *C. r.* 148, 1111). Aus Eiweißkörpern entsteht Cyanwasserstoff bei der Oxydation durch konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (PLIMMER, *C.* 1904 II, 345) oder durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure (PLIM., *C.* 1904 II, 345; 1905 I, 357). Bei der Oxydation von Aminosäuren, z. B. Glykokoll oder Asparaginsäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (PLIM., *C.* 1905 I, 357), sowie bei der des Lysins mit Bariumpermanganat (ZICKGRAF, *B.* 35, 3401).

Beim Kochen einiger aromatischer Nitroverbindungen (Dinitrobenzol, Pikrinsäure) mit Natronlauge (HÜBNER, POST, *B.* 5, 408).

Beim Erhitzen von symm.  $\beta$ -Diphenylbernsteinsäurenitril in Gegenwart von Palladium auf 230–250° unter 100–110 mm Druck, neben anderen Produkten (KNOEVENAGEL, BERGDOLT, *B.* 36, 2861).

Bei der Einw. von verdünnten Säuren oder von Enzymen auf die Blausäure abspaltenden Glykoside (vgl. S. 30), so aus Amygdalin mittels verdünnter Salzsäure (LUDWIG, *J.* 1856, 679) oder mittels Emulsins (WÖHLER, LIEBIG, *A.* 22, 17).

#### Technische Darstellung von Metallcyaniden.

1. Aus tierischen Abfällen. Man verkohlt Blut, Horn, Lederabfälle u. dgl. bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, schmilzt die stark stickstoffhaltige Kohle mit Pottasche und Eisenfeilspänen unter möglichstem Ausschluß der Luft nieder und laugt die Schmelze mit Wasser aus. Die erhaltene Lösung, die „Blutlauge“, enthält reichlich Kaliumferrocyanid (s. S. 71), das daraus abgeschieden werden kann. Dieses Verfahren diente früher zur fabrikmäßigen Darstellung der für die Gewinnung von Berlinerblau und Kaliumcyanid erforderlichen Rohmaterialien, wird aber heute kaum noch angewandt. Beim Auflösen der Rohschmelze verbleibt die „Schwärze“ als weiches schwarzes Pulver, das als Entfärbungsmittel in der Paraffinindustrie Verwendung findet (vgl.: MEYER, JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl. [Leipzig 1913], Bd. I, Tl. II, S. 1339, sowie FLECK, H., Die Fabrikation chemischer Produkte aus tierischen Abfällen [Braunschweig 1880], S. 90; BERTELSMANN, W., Die Technologie der Cyanverbindungen [München und Berlin 1906], S. 66).

2. Aus stickstoffhaltiger Kohle (s. auch S. 71 bei Kaliumferrocyanid). Cyanwasserstoff entsteht beim Erhitzen stickstoffhaltiger Kohle und findet sich daher unter den Produkten der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohle. Er wird aus dem rohen Gase beim Passieren der „trocknen Reiniger“ von der Gasreinigungsmasse aufgenommen und sammelt sich in dieser in Form von Rhodansalzen und Eisencyanverbindungen an. Die „erschöpfte“ Reinigungsmasse bildet ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Cyaniden. — In neuerer Zeit erfolgt die Beseitigung der Blausäure aus dem Leuchtgas bisweilen auf nassem Wege in besonderen Apparaten, den „Cyanwäschern“, die vor den Ammoniakwäschern eingeschaltet und mit einer Lösung von 280 g Eisenvitriol im Liter Wasser beschickt werden (BUEB, D. R. P. 112459; *C.* 1900 II, 827; vgl. dazu NAUSS, *C.* 1903 I, 265, 1054; BUEB, *C.* 1903 I, 676; FELD, *C.* 1903 I, 1054, 1904 I, 766, 907; KÖRTING, *C.* 1904 I, 616). In den Cyanwäschern setzt sich der „Cyanschlämm“ ab, der im wesentlichen aus einer unlöslichen Eisencyanammoniumverbindung von der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_4$  besteht (HAND, *Z. Ang.* 18, 1098; OST, KIRSCHTEN, *Z. Ang.* 18, 1323).

Über weitere Verfahren zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus dem Leuchtgas auf nassem Wege s. BERTELSMANN, W., Die Technologie der Cyanverbindungen [München und Berlin 1906], S. 222 ff., sowie FELD, D. R. P. 141624, 144210, 151820, 162419, 178685; *C.* 1903 I, 1243, II, 695; 1904 II, 381; 1905 II, 1209; 1907 I, 859.

Die „erschöpfte“ Reinigungsmasse und der Cyanschlamms bilden die Rohmaterialien zur Gewinnung von Alkaliferrocyanid. Für die Aufarbeitung der Reinigungsmasse hat das Verfahren von KUNHEIM und ZIMMERMANN (D. R. P. 26884; B. 17 Ref., 243) große Bedeutung erlangt. Man laugt die Masse mit warmem Wasser aus und entzieht ihr hierdurch das Ammoniak als Sulfat und Rhodanid. Den Rückstand, der die unlöslichen Ferrocyanverbindungen enthält, trocknet man an der Luft, mischt ihn mit gepulvertem Ätzkalk und erhitzt das Gemenge in geschlossenen Kästen mit Dampf; aus den Ferrocyanverbindungen des Rohmaterials wird dadurch Eisenhydroxyd abgeschieden und andererseits das wasserlösliche Calciumferrocyanid gebildet. Dieses wird mit Wasser ausgelaugt; die erhaltene Lauge wird mit Kaliumchlorid in der Siedehitze versetzt, wodurch das fast unlösliche Kaliumcalciumferrocyanid  $K_2CaFe(CN)_6$  abgeschieden wird. Aus diesem Salz erhält man durch Erwärmen mit einer Kaliumcarbonatlösung neben Calciumcarbonat eine Lösung von Kaliumferrocyanid, aus der dieses Salz durch Krystallisation gewonnen werden kann (vgl. MEYER, JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl. [Leipzig 1913], Bd. I, Tl. II, S. 1340).

Der „Cyanschlamms“, der eine braungelbe Masse von teerartiger Konsistenz darstellt, wird unter Zugabe von etwas Eisenvitriollösung mit direktem Dampf gekocht, bis alles freie Ammoniak abgetrieben ist. Hierdurch setzt sich das in dem Schlamms enthaltene, lösliche Ammoniumferrocyanid mit dem zugleich vorkommenden Schwefeleisen zu unlöslicher Eisencyanammoniumverbindung (vgl. oben) um. Die unlöslichen Produkte werden abfiltriert, getrocknet und nach dem Verfahren von KUNHEIM und ZIMMERMANN mit Kalk aufgeschlossen. Die hierbei erhaltene Lösung von Calciumferrocyanid liefert direkt durch Umsetzung mit Soda eine zur Krystallisation brauchbare Lösung von Natriumferrocyanid.

Überführung von Alkaliferrocyaniden in Alkalicyanide s. bei Kaliumcyanid S. 41. Vgl. hierzu ferner FELD, D. R. P. 141024, 147579, 157490, 162362; C. 1903 I, 1105; 1904 I, 64; 1905 I, 308; II, 862; Großmanns Cyanide Patents Syndicate, D. R. P. 150551, 153358; C. 1904 I, 1113; II, 574.

Über die Gewinnung von Cyanwasserstoff und von Cyaniden aus Rhodanverbindungen s. S. 32.

3. Aus Melassenschlempe (vgl. S. 32 die Bildungen aus Methylaminen). Man dampft Melassenschlempe bis zum spezifischen Gewicht 1,4 ein, vergast sie in Retortenöfen und erhitzt die sich entwickelnden Dämpfe in einem Schamottesteinüberhitzer auf 1000°. Die gekühlten Gase werden durch Waschen mit Schwefelsäure vom Ammoniak befreit und dann zur Absorption des Cyanwasserstoffes in konz. Kalilauge oder Natronlauge geleitet (REICHARDT, BUEB, D. R. P. 86913; B. 29 Ref., 530; D. R. P. 87725; Ch. Z. 20. 668; BUEB, Dessauer Zucker-Raffinerie-Gesellschaft, D. R. P. 104953; C. 1899 II, 1080; BUEB, D. R. P. 113530; C. 1900 II, 702; Ost, Z. Ang. 19, 612; Chemische Fabrik „Schlempe“, D. R. P. 181508; C. 1907 I, 1559; vgl. dazu: BEBELSMANN, W., Die Technologie der Cyanverbindungen [München und Berlin 1906], S. 150; MEYER, JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl. [Leipzig 1913], Bd. I, Tl. II, S. 1342).

4. Aus Ammoniak und Kohle. Man behandelt ein Gemisch von Holzkohle und Alkalicarbonat bei dunkler Rotglut mit Ammoniak und erhitzt dann zur Überführung des zunächst entstehenden Alkalicyanats in Alkalicyanid auf helle Rotglut (SIEPERMANN, D. R. P. 38012; B. 20 Ref., 180; SIEPERMANN, GRÜNBERG, FLEMMING, D. R. P. 51562; B. 23 Ref., 518); man laugt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus, bis die Lösung das spezifische Gewicht von etwa 1,4 zeigt, versetzt die Lösung mit Kaliumcarbonat, worauf sich bei gewöhnlicher Temperatur der größte Teil des Cyankaliums abscheidet. Die Ausbeute wird erhöht, wenn man das Auslaugen unter Luftausschluß ausführt (Staßfurter chemische Fabrik, vorm. Vorster & Grüneberg, D. R. P. 133259; C. 1902 II, 490). Man erhitzt ein Gemisch von Alkalicarbonat und Kohle in Gegenwart von Alkalicyanid zum Schmelzen und läßt Ammoniakgas in der Schmelze aufsteigen (BEILBY, D. R. P. 75554; B. 27 Ref., 684). Das heute wichtigste, hierher gehörige Verfahren besteht darin, daß man Holzkohle und metallisches Natrium im Ammoniakstrom auf 500–600° erhitzt und dann zur Umwandlung des zunächst entstehenden Dinatriumcyanamids (vgl. S. 32) in Natriumcyanid die Temperatur auf etwa 800° steigert (CASTNER, D. R. P. 90999; Z. Ang. 10, 288; Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, D. R. P. 126241, 148045, 148046, 149678; C. 1901 II, 1184; 1904 I, 411, 64, 908).

Über die technische Verwendung von Cyaniden s. S. 43 (bei Cyankalium), S. 72 (bei Ferrocyanalkalium), S. 77–78 (bei Ferriferrocyaniden), S. 84 (bei Ferricyanalkalium).

#### *Darstellung wasserfreien und chemisch reinen Cyanwasserstoffs.*

Man destilliert von einer wäßr. Cyanwasserstoffsäure den unterhalb 100° siedenden Anteil ab, wiederholt noch zwei- bis dreimal diese Operation mit dem jedesmaligen Destillat und fraktioniert schließlich das letzte Destillat, wobei man die unterhalb 70–80° über-

gehende Dämpfe durch Chlorcalcium trocknet und in einer durch Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage kondensiert (MILLON, *C. r.* **53**, 842). Man läßt ein kaltes Gemisch gleicher Volume konz. Schwefelsäure und Wasser zu grob zerkleinertem Kaliumcyanid tropfen, leitet die Dämpfe durch Chlorcalciumröhren, die auf etwa 35° erwärmt werden, und kondensiert sie in Vorlagen, die auf -10° bis -20° gekühlt werden (WADE, PANTING, *Soc.* **73**, 255). Wasserfreien Cyanwasserstoff erhält man beim Überleiten von trockenem Arsenwasserstoff über trocknes Kaliumcyanid (BLYTHE, *J.* **1889**, 617) oder beim Erhitzen von Cyanzink oder von Berlinerblau im Wasserstoffstrom auf 600° (British cyanides comp., D. R. P. 132294; *C.* **1902** II, 80). Man destilliert ein Gemenge von 10 Tln. grob zerstoßenem Kaliumferrocyanid, 7 Tln. konz. Schwefelsäure und 14 Tln. Wasser, leitet die Dämpfe durch ein Chlorcalciumrohr, das auf etwa 30° erwärmt wird, und kondensiert sie in einer Vorlage, die durch Eis und Kochsalz gekühlt wird (WÖHLER, *A.* **73**, 219). Man übergießt 200 g nicht allzu fein zerstoßenes Kaliumferrocyanid mit einem kalten Gemisch von 160 g konz. Schwefelsäure und 280 g Wasser, erhitzt nicht zu stark auf einem Sandbad oder Asbestteller, leitet die entweichenden Dämpfe durch Chlorcalciumröhren, die auf 40° erwärmt werden, und kondensiert sie in einer gut gekühlten Vorlage (GATTERMANN, *A.* **357**, 318).

Salzsäurefreie Cyanwasserstoffsäure erhält man quantitativ aus Cyaniden beim Erhitzen mit Lösungen von Magnesium-, Blei-, Aluminium-, Zink- oder Mangansalzen auf ca. 100° oder im Vakuum:  $2\text{KCN} + \text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KCl} + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCN}$  (FELD, D. R. P. 146847; *C.* **1903** II, 1298).

Zur Befreiung von Ammoniumcyanid destilliert man den zuvor entwässerten Cyanwasserstoff über Phosphorpentoxyd (NEF, *A.* **287**, 327).

*Physikalische Eigenschaften des Cyanwasserstoffs  
(auch Allgemeines über Salzbildung).*

Farblose, mit violetter Flamme brennbare Flüssigkeit von betäubendem, in der Verdünnung bittermandelartigem Geruch. Erstarrt beim Abkühlen durch eine Kältemischung krystallinisch (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 121). Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt: -14° (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 121); Schmelzpunkt: -13,4° (TAMMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **68**, 576), -13,34° (LESPIEAU, *C. r.* **140**, 855), zwischen -10° und -12° (NEF, *A.* **287**, 327). Schmelztemperaturen bei verschiedenen Drucken: TAMMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **68**, 575. — Kp: 26° (korr.) (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 121), 25° (korr.) (NEF, *A.* **287**, 325). Dampfdruck: BUSSY, BUIGNET, *A. ch.* [4] **3**, 245. —  $D^{18}$ : 0,6969;  $D^7$ : 0,7058 (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [1] **95**, 145).  $D$ : 0,697 (BLEEKRODE, *J.* **1884**, 284). — Cyanwasserstoff mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther. Beim Mischen von wasserfreiem Cyanwasserstoff mit Wasser treten starke Temperaturerniedrigung und Volumverminderung ein; erstere beträgt beim Mischen von 1 Mol.-Gew. Säure mit 1½ Mol.-Gew. Wasser 9,75°, letztere 6,23% (BUSSY, BUIGNET, *A. ch.* [4] **3**, 235, 238). Erstarrungs- und Schmelzpunkte des wäßr. Cyanwasserstoffes: GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 103. Dampftension des wäßr. Cyanwasserstoffes: BUSSY, BUIGNET, *A. ch.* [4] **3**, 235. — Ionisierungsvermögen des flüssigen Cyanwasserstoffes: CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 220; KAHLBERG, SCHLUNDT, *C.* **1903** I, 1. Kryoskopische Messungen in Cyanwasserstoff: LESPIEAU, *C. r.* **140**, 855; PILOTY, STEINBOCK, *B.* **35**, 3116. Molekulare Gefrierpunkterniedrigung: 21,7 (PIL., *St.*, *B.* **35**, 3117). — Brechungsvermögen für flüssigen Cyanwasserstoff  $n_D^{20}$ : 1,263 (BUSSY, BUIGNET, *A. ch.* [4] **3**, 243);  $n_D^{20}$ : 1,254 (BLEEKRODE, *Proceedings of the Royal Society of London* **37**, 350); für dampfförmigen Cyanwasserstoff:  $n$ : 1,000451 (BLEEKRODE, *J.* **1884**, 284), 1,0007727 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] **31**, 361). — Verbrennungswärme für dampfförmigen Cyanwasserstoff bei konstantem Druck: 158,62 Cal. (THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen* **2**, 389; **4**, 127; *Ph. Ch.* **52**, 343), 159,3 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] **23**, 256). — Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1901** I, 1135.

Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] **32**, 304; WALKER, CORMACK, *Soc.* **77**, 20; CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **39**, 221. Elektrolytische Dissoziationskonstante:  $13 \times 10^{-10}$  (WALKER, CORMACK, *Soc.* **77**, 20). Dissoziationswärme: v. STEINWEHR, *Ph. Ch.* **38**, 198. Leitfähigkeit in verflüssigtem Chlorwasserstoff: STEELE, MCINTOSH, ARCHIBALD, *Ph. Ch.* **55**, 155.

Der Cyanwasserstoff ist eine sehr schwache Säure. Seine wäßr. Lösung rötet kaum Lackmus. Phenolphthaleinalkali wird nicht entfärbt. Selbst Borsäure und Phenol verdrängen Cyanwasserstoff aus Cyankalium teilweise (BERTHELOT, *J.* **1878**, 114). Wärmetönung beim Neutralisieren von Cyanwasserstoff durch Natron: THOMSEN, *J.* **1869**, 113; **1870**, 118, 126; **1871**, 106; BERTHELOT, *J.* **1871**, 78. Wärmetönung bei der Bildung des Lithium-, Magnesium- und Cuprosalzes: VARET, *Bl.* [3] **15**, 207. Über die Bildung von komplexen Zinkkaliumcyaniden und Kupferkaliumcyaniden vgl.: KUNSCHERT, *Z. a. Ch.* **41**, 348, 359. Über Salze von Cyanwasserstoff mit organischen Basen: CLAUS, MERCK, *B.* **16**, 2737. Über Salzbildung mit Aminen bei tiefer Temperatur vgl.: PETERS, *B.* **39**, 2782.

Basische Eigenschaften zeigt der Cyanwasserstoff nicht (WINKELBLECH, *Ph. Ch.* **36**, 575).

Cyanwasserstoff verbindet sich mit Halogeniden, wie  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SbCl_5$  zu additionellen Verbindungen (WÖHLER, A. 73, 227; KLEIN, A. 74, 85; PATEIN, C. r. 113, 86; PERRIER, C. r. 120, 1424; RABAUT, Bl. [3] 19, 786).

*Chemisches Verhalten des Cyanwasserstoffs.*

(Siehe auch S. 40 ff. Umsetzungen der Salze des Cyanwasserstoffs.)  
Allgemeines über Salzbildung s. S. 35.

Reiner wasserfreier Cyanwasserstoff läßt sich in verschlossenen Gefäßen monatelang unverändert aufbewahren (NEF, A. 287, 327). Mitunter indessen explodiert er heftig, wobei eine schwarze Masse entsteht; über deren Natur vgl. POLLACCI, C. 1907 I, 1403. In Gegenwart einer Spur Wasser, Ammoniak oder Alkali zersetzt sich Cyanwasserstoff unter Abscheidung brauner amorpher Substanzen, denen bisweilen Aminomalonitril (Syst. No. 372) beigemengt ist (MILLON, J. 1861, 337; GAUTIER, A. ch. [4] 17, 158; WIPPERMANN, B. 7, 768; DE GIRARD, C. r. 83, 344; LESCOEUR, RIGAUT, Bl. [2] 34, 472). In wäbr. Lösung zersetzt sich der Cyanwasserstoff, besonders am Licht (vgl. BUSSY, BUIGNET, J. 1863, 306); vgl. dagegen GAUTIER, A. ch. [4] 17, 128), allmählich unter Bildung von Ammoniak und Ameisensäure und Abscheidung brauner Flocken. Versetzt man die wäbr. Lösung mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure, so wird die Zersetzung wesentlich verlangsamt (LIEBIG, A. 18, 70 Anm.). Fügt man zu einer wäbr. Lösung von Cyanwasserstoff alkalisch wirkende Stoffe, wie die Hydroxyde, Carbonate oder Cyanide des Kaliums, Natriums oder Ammoniums, so erfolgt allmählich Umwandlung unter Entstehung von amorphen braunen Produkten und von Aminomalonitril (WIPPERMANN, B. 7, 768). — Cyanwasserstoff zerfällt beim Durchleiten durch ein dunkelrot glühendes Porzellanrohr in Wasserstoff, Dicyan und etwas Stickstoff (SAINTE-CLAIRE DEVILLE, TROOST, J. 1863, 307). Wasserfreier Cyanwasserstoff geht bei mehrstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100° in einen amorphen schwarzen Körper über (DE GIRARD, C. r. 83, 344). Beim Durchleiten durch ein rotglühendes Porzellanrohr in Gegenwart von metallischem Eisen zerfällt der Cyanwasserstoff unter Bildung von Wasserstoff, Stickstoff und Kohle (GAY-LUSSAC, A. ch. [1] 95, 152); vgl. über das „Cyanwasserstoff-Gleichgewicht“ v. WARTENBERG, Z. a. Ch. 52, 303.

Mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzter Cyanwasserstoff zerfällt bei der Einw. des elektrischen Stromes unter Bildung von Kohlensäure und Ammoniak (SCHLAGDEN-BAUFFEN, J. 1863, 305). Kaliumcyanid wird in wäbr. Lösung von Wasserstoffsuperoxyd teils zu Kaliumcyanat oxydiert, teils zu Alkaliformiat verseift (Masson, Soc. 91, 1449); bei der Einw. von wäbr. Wasserstoffsuperoxyd auf freien Cyanwasserstoff tritt Oxamid auf (ATTFIELD, Soc. 16, 95; RADZISZEWSKI, B. 18, 356). Cyanwasserstoff wird von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, aber nicht in saurer Lösung oxydiert (PÉAN DE SAINT-GILLES, J. 1858, 584). Bei der Einw. von unterbromigsaurem Natrium entstehen cyansaures, ameisen- und kohlen-saures Natrium (DEHN, Am. Soc. 31, 1230). — Beim Überleiten eines Gemenges von Cyanwasserstoff und Wasserstoff über Platinschwarz bei 110° wird Methylamin erhalten (DEBUS, A. 128, 201). Bei der Reduktion durch überschüssigen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel oberhalb 250° entsteht ein Gemisch von Ammoniak, Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin (SABATIER, SENDERENS, C. r. 140, 483). Zink und Schwefelsäure in wäbr. Lösung oder Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung reduzieren zu Methylamin (MENDRUS, A. 121, 139). Cyanwasserstoff gibt in neutraler Lösung mit dem Magnesium-Kupferpaar oder mit DEVARDAScher Legierung (50% Cu, 45% Al, 5% Zn) Formaldehyd und Ammoniak (BRUNNER, RAPIN, C. 1908 II, 677).

Bei Abwesenheit von Wasser setzen sich Chlor und Cyanwasserstoff an der Sonne in Chlorwasserstoff und Cyanurchlorid  $C_2N_2Cl_2$  (Syst. No. 3799) um (SERULLAS, Berzelius' Jahresberichte 9, 84). Beim Einleiten von Chlor in eine wäbr. Lösung von Cyanwasserstoff entsteht Chlorcyan  $CNCl$  (BERTHOLLET, A. ch. [1] 1, 35; GAY-LUSSAC, A. ch. [1] 95, 200; vgl. SERULLAS, A. ch. [2] 35, 291). Beim Einleiten von Chlor in eine alkoh. Lösung von Cyanwasserstoff entsteht die Verbindung  $CH_2Cl \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (BISCHOFF, B. 5, 81) oder die Verbindung  $CHCl_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (STENHOUSE, A. 33, 94; BISCHOFF, B. 5, 82). — Wasserfreier Cyanwasserstoff gibt mit Chlorwasserstoff bei -15° Formimidchlorid (s. S. 29) (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 129). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf Blausäure in Essigester bei -10° bis -15° entsteht das salzsaure Dichlormethylformamidin (s. S. 90) (CLAISEN, MATTHEWS, B. 16, 309; GATTERMANN, SCHNITZPAHN, B. 31, 1770). Versetzt man gut gekühlten, wasserfreien Cyanwasserstoff mit soviel höchst konz. Salzsäure, daß auf 1 Mol. Cyanwasserstoff genau 1 Mol. Wasser vorhanden ist, so erhält man neben Salmiak Formamid (CLAIS., MAT., B. 16, 311). Mit Bromwasserstoff gibt wasserfreier Cyanwasserstoff unter Kühlung durch eine Kältemischung Formimidbromid (GAL., A. 138, 38). Nach GAUTIER (A. ch. [4] 17, 141) entsteht bei der Einw. von Bromwasserstoff auf wasserfreien Cyanwasserstoff Dibrommethylformamidin (s. S. 90), das auch in Essigesterlösung

erhalten wird (CLAIS, *Mat.*, *B.* 16, 311). Jodwasserstoff und wasserfreier Cyanwasserstoff liefern unter Kühlung Formimidjodid (GAL., *A.* 138, 39; GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 142).

Durch Erwärmen von Kaliumcyanid-Lösung mit fein verteiltem Schwefel entsteht Kaliumrhodanid (vgl. WIGGERS, *A.* 29, 319; s. auch LIEBIG, *A.* 61, 126). Einw. schwefliger Säure: v. PECHMANN, MANCK, *B.* 28, 2374, von seleniger Säure: HINSBERG, *A.* 260, 43.

Die Einw. von Alkyljodiden auf Metallcyanide (vgl.: WADE, *Soc.* 81, 1596; GUILLE-MARD, *A. ch.* [8] 14, 363) läßt Alkylcyanide, unter Umständen auch Alkylisocyanide entstehen; s. die Angaben bei Kaliumcyanid S. 41 und anderen Metallcyaniden. — Verdünnt man ein Gemisch von äquimolekularen Mengen wasserfreien Cyanwasserstoffes und absol. Alkohols mit absol. Äther und leitet in die Lösung unter beständigem Schütteln und unter Kühlung durch eine Kältemischung trocknen Chlorwasserstoff, so erhält man salzsauren Formiminoäthyläther (PINNER, *B.* 16, 353). Behandelt man eine gut gekühlte Lösung von wasserfreiem Cyanwasserstoff in einem Überschuß von absolutem Äthylalkohol mit Chlorwasserstoff, so erfolgt nach einiger Zeit eine heftige Detonation unter Abscheidung von Salmiak; fährt man mit dem Einleiten der Säure so lange fort bis die Masse durch den ausgeschiedenen Salmiak dick geworden ist, so lassen sich aus der Lösung Äthylchlorid, Ameisensäureäthylester, Diäthoxyessigsäureäthylester und Diäthoxyessigsäureamid isolieren (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1475). Wendet man statt absoluten Äthylalkohols Isobutylalkohol an, so entsteht Di-[isobutyl-oxo]-essigsäureisobutylester (PIN., KL., *B.* 11, 1478). Bei der Einw. von Thiophenol und Chlorwasserstoff auf Cyanwasserstoff unter Eiskühlung entsteht Thioformiminophenyläther (AUTENRIETH, BRÜNING, *B.* 36, 3468). Gibt man zu einem Gemisch von Phenol, wasserfreiem Cyanwasserstoff und Benzol Aluminiumchlorid und erwärmt das Reaktionsgemisch unter Einleiten von Chlorwasserstoff auf 40°, so erhält man den p-Oxybenzaldehyd (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* 31, 1766; GATTERMANN, *A.* 357, 322). In entsprechender Weise erhält man mit Anisol den Anisaldehyd (GAT., *B.* 31, 1151; *A.* 357, 347). — Beim Erhitzen von 16%igem Cyanwasserstoff mit 40%iger Formaldehydlösung auf 100° entsteht Glykolsäurenitril (HENRY, *C. r.* 110, 759). Wasserfreier Cyanwasserstoff reagiert nicht mit frisch bereitetem und gut getrocknetem Acetaldehyd, auch nicht beim Erwärmen auf 100° (SIMPSON, GAUTIER, *Z.* 1887, 660; GAUT., *A. ch.* [4] 17, 148; vgl. NEF, *A.* 287, 350). Überläßt man aber die Lösung von Acetaldehyd in Cyanwasserstoff 8 Tage bei 25° bis 30° sich selbst, so erhält man Milchsäurenitril (Acetaldehydcyanhydrin) (S., GAUT.; GAUT.). Diese Reaktion wird eingeleitet und beschleunigt durch die Anwesenheit geringer Mengen von Kaliumcyanid oder anderen alkalisch reagierenden Salzen, wie Kaliumcarbonat (LAPWORTH, *Soc.* 83, 995; 85, 1206; ULTÉE, *R.* 28, 3, 250). Naszierende Blausäure gibt mit Benzaldehyd Mandelsäurenitril (A. SPIEGEL, *B.* 14, 239; vgl. VÖLKEL, *A.* 52, 361), das bei der Einw. von Salzsäure leicht in Mandelsäureamid (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1967) bzw. Mandelsäure (WINCKLER, *A.* 4, 246; *A.* 18, 311; LIEBIG, *A.* 18, 321) übergeht. Aceton gibt beim Digerieren mit wäßr. Cyanwasserstoff oder bei der Einw. von naszierendem Cyanwasserstoff in äther. Lösung  $\alpha$ -Oxyisobuttersäurenitril (TIEMANN, *B.* 14, 1971). Diese Verbindung wird in besserer Ausbeute bei der Umsetzung von Aceton mit einem Überschuß von wasserfreier Blausäure in Gegenwart von Kalilauge, Kaliumcarbonat oder Kaliumcyanid erhalten (ULTÉE, *B.* 39, 1856; *R.* 28, 7, 10). In analoger Weise reagieren andere Aldehyde und Ketone mit Cyanwasserstoff. Über die Einw. von wäßr. Cyanwasserstoff auf Aceton bei langer direkter Belichtung vgl. CIAMICIAN, SILBER, *B.* 38, 1671. Bei der Einw. von Formaldehyd auf Ammoniumcyanid entsteht eine Verbindung  $C_6H_8N_4$  (s. S. 89) (JAY, CURTIUS, *B.* 27, 59; KLAGES, *J. pr.* [2] 65, 192; *B.* 36, 1506). Acetaldehyd reagiert mit Ammoniumcyanid unter Bildung von Alaninnitril (LJUBAWIN, *B.* 14, 2686; *C.* 1882, 38). Über die Einw. von Cyanwasserstoff auf Acetaldehydammoniak vgl.: A. STRECKER, *A.* 75, 28; 91, 349; H. STRECKER, *A.* 130, 221; HEINTZ, *A.* 160, 36; 165, 44; URECH, *B.* 6, 1113; ERLÉNMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 120; DELÉPINE, *C. r.* 137, 984; *Bl.* [3] 29, 1178; GULEWITSCH, WASMUS, *B.* 39, 1183; ZELINSKY, STADNIKOW, *B.* 39, 1724; CIAMICIAN, SILBER, *B.* 39, 3942; STADNIKOW, *B.* 40, 1014. Cyanwasserstoff lagert sich an Acetaldoxim unter Bildung von  $\alpha$ -Hydroxylamino-propionsäurenitril  $CH_3 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CN$  an (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* 25, 2070). Aus Acetaldehydphenylhydrazon und Cyanwasserstoff entsteht  $\alpha$ -Phenylhydrazino-propionsäurenitril  $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$  (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* 25, 2058). Bei der Einw. von Isovaleraldehyd\* auf Ammoniumcyanid entsteht eine Verbindung  $C_{18}H_{33}N_5$  (s. S. 89) (LJUBAWIN, *B.* 14, 2687; *C.* 1882, 39). Benzalanilin verbindet sich mit Cyanwasserstoff zu  $\alpha$ -Anilino- $\alpha$ -phenyl-essigsäurenitril (CZECH, *B.* 11, 248). Bei der Umsetzung von Ammoniumcyanid mit Glyoxal erhält man ein Produkt, das bei der Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure Glykokoll liefert (LJUBAWIN, *B.* 14, 1713; 15, 1448). Ammoniumcyanid reagiert mit aliphatischen (GULEWITSCH, WASMUS, *B.* 39, 1184) und mit fettaromatischen (JAWELOW, *B.* 39, 1195) Ketonen unter Bildung von Aminonitrilen  $CR'R''(NH_2) \cdot CN$ , dagegen nicht mit rein aromatischen Ketonen (WIEKMANN, *B.* 39, 1200).

Über die Einw. von wäbr. Cyanwasserstoffsäure auf Essigsäure bei 140–145° vgl.: GAUTIER, *Bl.* [2] 42, 142; E. FISCHER, *B.* 30, 3131. Einw. von Cyanwasserstoff auf Eisessig bei 200°: GAUTIER, *A.* 150, 188; NEF, *A.* 287, 347. Beim Erhitzen wasserfreien Cyanwasserstoffs mit Essigsäureanhydrid auf 190° entsteht die Verbindung  $CH_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3)(CN)_2$  (NEF, *A.* 287, 348; vgl. BRUNNER, *M.* 15, 773). Einw. von Cyanwasserstoff auf Acetylchlorid: NEF, *A.* 287, 348. Cyanwasserstoff liefert mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin Benzoylcyanid und Bisbenzoylcyanid (Syst. No. 2935) (CLAISEN, *B.* 31, 1024); verwendet man Chinolin an Stelle von Pyridin, so entsteht neben Benzoylcyanid auch 1-Benzoyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolin (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* 40, 3737 Anm. 2). Durch Einw. von Kaliumcyanid auf  $\alpha$ -Phenyl-zimtsäurenitril entsteht ein Gemisch der beiden stereoisomeren Diphenylbernsteinsäuredinitrile (LAPWORTH, *Soc.* 83, 1003), sowie eine Verbindung  $C_{16}H_{13}O_2N$  (Mononitril der  $\beta$ -Diphenylbernsteinsäure (?)) (Syst. No. 993) (KNOEVENAGEL, *B.* 37, 4067). — Wasserfreier Cyanwasserstoff wirkt auf Phenylisocyanat bei Ausschluß von Alkali nicht ein, bei Gegenwart selbst einer Spur Alkali entsteht 1,3-Diphenylparabansäure-4-imid; wird die Reaktion durch Kühlen oder Zusatz eines indifferenten Verdünnungsmittels (Benzol) gemäßigt, so führt sie nur zur Bildung von Oxalsäure-nitril-anilid  $NC \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  (DIECKMANN, KÄMMERER, *B.* 38, 2980). — Cyanwasserstoff reagiert mit Diazomethan unter Bildung von Methylcarbylamin und Acetonitril (v. PECHMANN, *B.* 28, 857; PERATONER, PALAZZO, *R. A. L.* [5] 16 II, 436, 510; *G.* 38 I, 107).

Beeinflussung katalytischer Oxydationen (z. B. mittels Wasserstoffsuperoxyds in Gegenwart von Katalysatoren) durch Blausäure: BREDIG, MÜLLER von BERNECK, *Ph. Ch.* 31, 327; LOEVENHART, KASTLE, *Am.* 29, 397, 563; LOEVENHART, *B.* 39, 130; SEUTER, *Ph. Ch.* 44, 307; 51, 700. Die Anwesenheit geringer Mengen von Cyanwasserstoff verhindert die Reduktion von Jodsäure durch organische Verbindungen wie Ameisensäure, Oxalsäure, Rohrzucker (MILLON, *C. r.* 19, 272; vgl. dazu E. v. MEYER, *J. pr.* [2] 36, 292). In Gegenwart von Kaliumcyanid als Katalysator kondensiert sich Benzaldehyd zu Benzoin (ZINCKE, *A.* 198, 151; vgl. WÖHLER, LIEBIG, *A.* 3, 276; ZININ, *A.* 34, 186); zur Kinetik dieser Reaktion vgl. STERN, *Ph. Ch.* 50, 513.

#### *Physiologisches Verhalten des Cyanwasserstoffs.*

Der Cyanwasserstoff ist eines der heftigsten und schnellsten wirkenden Gifte; als solches soll er schon im Altertum gebraucht worden sein. Die Vergiftung äußert sich zunächst in subjektiven Erscheinungen, wie Schwindel, Kopfschmerz, Herzklopfen. Es folgen Atmungsstörungen, dann absolute Bewußtlosigkeit, heftige Krämpfe, Aufhören der Atmung und schließlich der Herztätigkeit. Als tödliche Dosis sind für den erwachsenen Menschen 0,060 g freier Cyanwasserstoff oder 0,25–0,30 g käufliches Kaliumcyanid anzusehen. Die Wirkung des Cyanwasserstoffes auf den Menschen und die höheren Tiere ist kompliziert und erstreckt sich auf das Nervensystem, den Stoffwechsel, das Blut und das Herz. Näheres darüber vgl.: KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 843; ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 924. — Über die Einw. von Cyanwasserstoff auf Pflanzen vgl. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 919, sowie die angeführten Werke von KOBERT und von ABDERHALDEN.

Über Schutzmaßregeln gegen Vergiftungen beim Arbeiten im Laboratorium vgl.: NEF, *A.* 287, 358; GATTERMANN, *A.* 357, 319. Apparat zum Aufbewahren und Abmessen von wasserfreiem Cyanwasserstoff: STEINKOPF, *Ch. Z.* 34, 1319.

Als Gegenmittel gegen Vergiftungen durch Cyanwasserstoff bzw. Cyanide dienen Natriumthiosulfat (LANG, *C.* 1896 I, 276; DONTAS, *A. Pth.* 59, 441) und Eisenoxydulsalze im Gemisch mit Magnesia und Alkali (MARTIN, zitiert im Bericht der Chemical Metallurgical and Mining Society of South Africa, *Ch. Z.* 28, 799; SUNDWICK, *P. C. H.* 47, 519).

#### *Analitisches.*

Nachweis des Cyanwasserstoffs. Man versetzt eine Lösung von Cyanwasserstoff mit Ferrosalz- und Ferrisalzlösung und hierauf mit Natronlauge, bis ein Niederschlag von Eisenoxyden entsteht, erwärmt gelinde und übersättigt mit verdünnter Salzsäure. Es scheidet sich Berlinerblau aus. Bei einem Gehalt von 1 Tl. Cyanwasserstoff in 50000 Tln. Wasser beginnt die Reaktion zweifelhaft zu werden (LINK, MÖCKEL, *Fr.* 17, 456). — Man gibt zu der blausäurehaltigen Lösung stark verdünnte Natronlauge, fügt gelbes Schwefelammonium hinzu und dampft zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, macht mit 1–2 Tropfen Salzsäure sauer und fügt Eisenchloridlösung bis zur bleibenden Rotfärbung hinzu (ALMÉN, *Fr.* 11, 360; vgl. LIEBIG, *A.* 61, 126). Die auf der Bildung von Rhodansalz beruhende Reaktion tritt noch bei einer Verdünnung von 1 : 400000 ein (LINK, MÖCKEL, *Fr.* 17, 457). — Man versetzt die blausäurehaltige Lösung mit einigen Tropfen Kaliumnitritlösung, 2–4 Tropfen Eisenchloridlösung und soviel verdünnter Schwefelsäure, daß die gelbbraune Farbe der Lösung in hellgelb übergeht und erhitzt bis zum beginnenden Kochen.

Dann kühlt man ab, fällt das überschüssige Eisen durch Ammoniak, filtriert und setzt 1 bis 2 Tropfen stark verdünntes, farbloses Schwefelammonium zum Filtrat, das sich hierbei infolge der Gegenwart von Nitroprussidsalz violett färbt (VORTMANN, *M.* 7, 416). — Eine alkalische Blausäurelösung gibt beim gelinden Erwärmen mit einigen Tropfen wäßr. Pikrinsäurelösung eine intensive Rotfärbung infolge Bildung von isopurpursäurem Alkali (vgl. HLASIWETZ, *A.* 110, 290). Über die Anwendbarkeit der Reaktion vgl. VABET, *A. ch.* [7] 8, 266; REICHARDT, *Ch. Z.* 25, 537, 555. Ausführung der Isopurpursäure-Reaktion als Reagenspapier-Reaktion: GUIGNARD, *C. r.* 142, 552; 145, 1115 Anm. — Übersichtet man eine verdünnte wäßr. Lösung von Cyanwasserstoff mit einem Gemisch gleicher Teile frisch bereiteter alkoh. Guajacharz- und Kupfersulfatlösung, so tritt an der Berührungsstelle beider Lösungen ein blauer Ring auf (SCHÖNBEIN, *Fr.* 8, 68; vgl. LOEVENHART, *B.* 39, 133). Die Guajacharz-Kupfer-Reaktion zeigen auch andere Verbindungen, z. B. Ammoniak, Halogenide (SCHAER, *Fr.* 13, 7; *Ar.* 238, 42, 279). Ausführung der Guajacharz-Kupfer-Reaktion als Reagenspapierreaktion: TATLOCK, THOMSON, *C.* 1906 II, 1012. — Man versetzt eine Cyanwasserstofflösung nacheinander mit einigen Tropfen einer alkal. Phenolphthalinlösung und  $\frac{1}{2}$ -%iger Kupfersulfatlösung; es tritt infolge Oxydation des Phenolphthalins zu Phenolphthalein eine Rotfärbung ein (WEEHUIZEN, *P. C. H.* 46, 256; *C.* 1905 I, 1191; vgl. dazu auch LOEVENHART, *B.* 39, 133; THIÉRY, *C.* 1907 I, 994). — Geringe Mengen von Blausäure erzeugen in Lösungen von Methämoglobin eine hellrote Farbe, die auch beim Erwärmen auf Körpertemperatur bestehen bleibt (KOBERT, *C.* 1901 I, 51).

Nachweis von Cyanwasserstoff neben Rhodanwasserstoff, Ferro- und Ferricyanwasserstoff: PREISS, *Am.* 28, 240; BENEDICT, *Am.* 32, 480.

Toxikologischer Nachweis: KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 850—853. Zum toxikologischen Nachweis vgl. ferner: GANASSINI, *C.* 1904 II 718, 1663; 1905 II, 1036; 1906 II, 1783; 1907 II, 1359; DE DOMINICIS, *C.* 1905 II, 265; 1906 I, 66; 1906 II, 620; *C.* 1908 I, 675; CALVI, MALACARNE, *C.* 1907, I, 676.

Quantitative Bestimmung des Cyanwasserstoffs. Cyanwasserstoff wird aus wäßr. Lösung durch Silbernitrat quantitativ gefällt (ROSE, *Fr.* 1, 199). Zur Bestimmung des Cyanwasserstoffes in den Alkalicyaniden und in Doppelcyaniden, die in verdünnter Salpetersäure löslich sind oder von ihr zerlegt werden, übergießt man diese mit einer Lösung von Silbernitrat, fügt dann Wasser und Salpetersäure hinzu und filtriert. Man kann das Silbercyanid auf gewogenem Filter sammeln, bei 100° trocknen und als solches wägen (ROSE). Zweckmäßiger führt man es durch Glühen in metallisches Silber über und bringt dieses zur Wägung (ROSE; vgl. GREGOR, *Fr.* 33, 34). — Man tropft zu einer neutralen oder alkalischen Lösung von Cyanwasserstoff, der man einige Tropfen Kaliumjodid hinzufügt, titrierte Silbernitratlösung. Es fällt anfangs vorübergehend Silbercyanid, das sich aber sogleich wieder zu dem komplexen Salz  $K[Ag(CN)_2]$  löst, solange noch auf 1 Mol. entstandenes Silbercyanid 1 Mol. Alkalicyanid vorhanden ist; sobald auf 2 Mol. des anfangs vorhandenen gewesenen Alkalicyanids 1 Mol. Silbernitrat zugesetzt ist, bildet sich auf weiteren Zusatz ein bleibender Niederschlag von Silberjodid (LIEBIG, *A.* 77, 102; DENIGÈS, *A. ch.* [7] 6, 384; SHARWOOD, *Am. Soc.* 19, 400; GUÉRIN, *C.* 1906 I, 89). — Man versetzt eine wäßr. Lösung von Cyanwasserstoff mit Ammoniak, fügt überschüssige  $\frac{1}{10}$ -n-Silbernitratlösung hinzu, säuert mit verdünnter Salpetersäure schwach an, filtriert und titriert im Filtrate das überschüssige Silber mit Rhodankaliumlösung zurück (GREGOR, *Fr.* 33, 45; vgl. VOLHARD, *A.* 190, 47).

Bestimmung des Cyanwasserstoffes in Cyaniden mittels Jodlösung in Gegenwart von freier Kohlensäure oder Bicarbonatlösung: FORDOS, GÉLIS, zitiert in CLASSEN, Theorie und Praxis der Maßanalyse [Leipzig 1912], S. 657; vgl.: RUPP, SCHIEDT, *Ar.* 241, 328; SPITZER, *Z. El. Ch.* 11, 398; in Gegenwart von Borax-Lösung: GUÉRIN, *C.* 1906 I, 89. Bestimmung von Cyaniden allein, sowie neben Rhodaniden und Chloriden auf jodometrischem Wege in ätzalkalischer Lösung: RUPP, *Ar.* 243, 458.

Bestimmung von Cyanwasserstoff in Cyaniden durch Entfärbung von blauer Kupferoxyd-Ammoniak-Lösung: MC DOWALL, *Chem. N.* 89, 229; GUÉRIN, GONET, *C.* 1909 I, 1198; vgl. BUIGNET, *J.* 1859, 694.

Maßanalytische Bestimmung von Cyanwasserstoff auf Grund der Gleichung  $HgCl_2 + 2HCN = Hg(CN)_2 + 2HCl$ : ANDREWS, *Am.* 30, 189.

Zur maßanalytischen Bestimmung von Cyanwasserstoff und von Cyaniden vgl. ferner CLASSEN, Theorie und Praxis der Maßanalyse [Leipzig 1912], S. 366—369, 510—518, 652—665, 720—721.

Zur Elementaranalyse von Cyaniden vgl. MÜLLER, *Bl.* [3] 33, 951, 953.

Aufschließung von Cyaniden behufs Bestimmung des darin enthaltenen Cyanwasserstoffes: ROSE, *Fr.* 1, 202, 288, 297; WEITH, *Z.* 1869, 382.

Abscheidung des Cyanwasserstoffes aus dem zu untersuchenden Produkt durch Destillation: MILBAUER, *Fr.* 42, 81; vgl. RICHARDS, SINGER, *Am.* 27, 205.

Bestimmung von Cyanwasserstoff neben Dicyan s. bei Dicyan (Syst. No. 170).

*Additionelle Verbindungen des Cyanwasserstoffs mit Halogeniden.*

$HCN + 2CuCl + 2H_2O$  (RABAUT, *Bl.* [3] 19, 786). *B.* Beim Eintragen von Blausäure in eine gesättigte Cuprochloridlösung in Salzsäure. Farblose Krystalle, leicht oxydierbar an der Luft. —  $HCN + BF_3$  (PATEIN, *C. r.* 113, 86). Außerst flüchtig. —  $2HCN + AlCl_3$  (PERRIER, *C. r.* 120, 1424). *B.* Durch Eintragen von Aluminiumchlorid in wasserfreie Blausäure bei 0°. Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. —  $HCN + AlCl_3$  (PERRIER, *C. r.* 120, 1424). *B.* Durch Eintragen von Aluminiumchlorid in ein Gemisch aus Blausäure und Schwefelkohlenstoff. Krystallpulver. —  $2HCN + TiCl_4$  (WÖHLER, *A.* 73, 227). Gelbes Pulver, welches unter 100° sublimiert und sich in gelben Rhombenoktaedern absetzt. Riecht stark nach Blausäure, raucht, wird bald weiß und zerfließt zu einer klaren Lösung. Erhitzt sich stark mit Wasser. Wird durch Chlorgas nicht angegriffen. —  $2HCN + SnCl_4$  (?) (KLEIN, *A.* 74, 85). *B.* Aus Zinnchlorid und wasserfreier Blausäure oder Blausäuregas. Krystallinisch und sehr flüchtig. Verbindet sich mit Ammoniak zu einem weißen, sublimierbaren Körper. —  $3HCN + SbCl_5$  (KLEIN, *A.* 74, 86). *B.* Aus Blausäuredampf und Antimonpentachlorid bei ca. 30°. Krystallinisch. Verflüchtigt sich zwischen 70° und 100° unter teilweiser Zersetzung. —  $2HCN + FeCl_3$  (KLEIN, *A.* 74, 87). *B.* Beim Übergießen von sublimiertem Ferrichlorid mit wasserfreiem Cyanwasserstoff. Rotbraune Krystallschuppen; an der Luft sehr zerflüchtig. Schmilzt bei 100° unter Zersetzung.

*Salze des Cyanwasserstoffs (Metallcyanide).*

(Bearbeitet von Dr. E. DEHN.)

Vorbemerkung: Die Cyanide sind auf Grund der Elementenliste (Bd. I, S. 33) angeordnet, wobei indes in Rücksicht auf die besonderen Verhältnisse der Cyanide (Komplexbildung) einige Änderungen vorgenommen wurden; Cu, Ag und Au sind hinter Cd gesetzt worden, Hg und Fe ganz an den Schluß. Salze mit mehreren basischen Bestandteilen findet man bei demjenigen Element, das in der so veränderten Liste die späteste Stelle einnimmt; sofern hiervon aus besonderen Gründen abgewichen ist, findet sich an dieser systematisch spätesten Stelle ein Hinweis. Zur Erleichterung der Übersicht ist an mehreren Stellen die Zugehörigkeit von Komplexsalzen bzw. Doppelsalzen zu einem und demselben Typus dadurch hervorgehoben, daß an den Beginn der Reihe das Zeichen ●, an den Schluß das Zeichen ●● gesetzt ist.

Die Zitate, welche sich unmittelbar an die Formel der einzelnen Salze anschließen, weisen auf Literaturstellen hin, welche die Bildung, Darstellung und Zusammensetzung betreffen. Über Bildungsweisen der Cyanide, soweit es sich nicht um Reaktionen handelt, die von dem Cyanwasserstoff ausgehen oder auf gewöhnlichen Umsetzungen beruhen, s. S. 30 unter den Bildungsweisen des Cyanwasserstoffs selbst.

*Literatur:* s. S. 29. Zur Geschichte s. auch BRENNEMAN, *Am. Soc.* 11, 3.

Die Cyanide der leichten Metalle, namentlich die der Alkali- und Erdalkalimetalle, sind in Wasser leicht löslich, reagieren alkalisch und werden schon durch schwache Säuren unter Entwicklung von Blausäure zersetzt; dagegen sind sie in der Glühhitze sehr beständig.

Die meisten Cyanide der schweren Metalle sind dagegen in Wasser unlöslich und werden nur durch starke Säuren zerlegt, zerfallen aber beim Glühen leicht in Metall und Cyan. Sie lösen sich jedoch meist leicht in wäßr. Kaliumcyanidlösung (vgl. HAIDLEN, FRESSENIUS, *A.* 43, 131) zu krystallisierbaren, wasserlöslichen Verbindungen, in denen das Schwermetall oft derart an die Cyangruppen gebunden ist, daß es durch die gewöhnlichen, für dieses Metall typischen Reaktionen nicht nachgewiesen werden kann (Komplexsalze). Durch starke Säuren wird aus solchen Komplexverbindungen in der Kälte kein Cyanwasserstoff, sondern vielmehr die entsprechende, komplexe Metallcyanwasserstoffsäure abgeschieden.

Über die beiden Konstitutionsmöglichkeiten  $Me-C \equiv N$  oder  $Me-N=C$  vgl.: CALMELS, *C. r.* 99, 239; NEF, *A.* 270, 329; 267, 269, 307; 309, 157; KAUFLEB, POMERANZ, *M.* 22, 492; WADE, *Soc.* 81, 1596; MICHAEL, *J. pr.* [2] 68, 494; K. A. HOFMANN, BUGGE, *B.* 40, 1772, 3759; GUILLEMARD, *C. r.* 144, 326; *Bl.* [4] 1, 530; *A. ch.* [8] 14, 363; AUGER, *C. r.* 145, 1287; MICHAEL, HIBBERT, *A.* 364, 66. Vgl. hierzu auch VARET, *A. ch.* [7] 8, 266.

**VH.**  $NH_4CN$  (Ammoniumcyanid). *Darst.:* Man erhitzt ein Gemenge von Ammoniumchlorid und Quecksilbercyanid oder Kaliumferrocyanid (BINEAU, *A. ch.* [2] 67, 231). Aus gleichen Volumteilen Ammoniakgas und Cyanwasserstoffgas (B., *A. ch.* [2] 70, 263). Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in trocknen Cyanwasserstoff oder in eine ätherische

Lösung desselben (MICHAEL, HIBBERT, A. 364, 76). Bildet sich auch, wenn man eine Lösung von Kaliumammoniumferricyanid längere Zeit mit Ammoniumchlorid kocht (MATUSCHEK, *Ch. Z.* 29, 439). Zur Bildung vgl. ferner: CLOUET, A. ch. [1] 11, 30; KUHLMANN, A. 29, 286; A. 38, 62; LANGLOIS, A. ch. [3] 1, 112; J. pr. [1] 23, 233; C. r. 65, 964; WURTZ, A. ch. [3] 30, 454; HEINTZ, *Ann. d. Physik* 98, 267; J. pr. [1] 68, 57; CLOEZ, C. r. 48, 348; WELTZEN, A. 132, 224; DE ROMILLY, C. r. 65, 866; SCHWARTZ, Bl. [2] 12, 167; FIGUIER, C. r. 102, 694; STORCH, B. 19, 2459; PENDRIÉ, C. 1889 I, 43; BRENNEMAN, *Am. Soc.* 11, 31; LEYBOLD, C. 1890 II, 500; SCHULTE, SAPP, D. R. P. 75883; B. 27 Ref., 927; REICHARDT, BUEB, D. R. P. 86913; B. 29 Ref., 530; BERGMANN, C. 1896 I, 744, 802; LANCE, C. r. 124, 819; LANCE, DE BOURGADE, D. R. P. 100775; C. 1899 I, 766; BUEB, D. R. P. 113530; C. 1900 II, 702; ROEDER, GRÜNWALD, D. R. P. 132909; C. 1902 II, 235; JACKSON, NORTHALL-LAURIE, C. 1905 I, 1463; Soc. 87, 433; SALVADORI, G. 35 I, 236; VOERKELIUS, *Ch. Z.* 33, 1025, 1091. — Farblose Würfel (GAY-LUSSAC, A. ch. [1] 95, 216). Hält sich nur in der Kälte unter Luftabschluß unzersetzt (LANGLOIS). F: 36° (GAY-LUSSAC). Dampfdichte bei 100°: 0,79 (DEVILLE, TROOST, C. r. 56, 895). Dampfspannungen zwischen 7,4 und 17,2°: ISAMBERT, C. r. 94, 959. Dampfspannung bei 22°: 450 mm (GAY-LUSSAC). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; die wäßr. Lösung reagiert alkalisch und riecht nach Cyanwasserstoff und Ammoniak. Bildungswärme: BERTHELOT, C. r. 73, 454; 78, 1093; 91, 82. Lösungswärme: B., C. r. 73, 454; 77, 26; A. ch. [5] 4, 104. — Chlor und Brom zersetzen unter Wärmeentwicklung und Bildung von Cyanhalogeniden (LANGLOIS). Wird durch Kaliumpermanganat direkt in Harnstoff umgewandelt (MARSH, C. 1903 I, 382). Ist sehr giftig (LANGLOIS). Wirkung auf Muskeln und Nerven: BRUNTON, CASH, *Proc. Roy. Soc.* 32, 384.

LiCN. Bildungswärme: VABET, C. r. 121, 598.

Li

NaCN (Natriumcyanid, Cyannatrium). Bildet sich beim Glühen organischer, Na stickstoffhaltiger Verbindungen mit metallischem Natrium; man benutzt diese Bildung zum qualitativen Nachweis von Stickstoff. Zur Konstitution vgl. MICHAEL, HIBBERT, A. 364, 66. Darst. Durch Einleiten wasserfreien Cyanwasserstoffs in eine alkoholische Natronlauge (JOANNIS, A. ch. [5] 26, 484). Aus gasförmigem Cyanwasserstoff und trockenem Ätznatron bei 200–300° (TSCHERNIAC, D. R. P. 160637; C. 1905 I, 1548). Die technischen Darstellungsverfahren sind unter „Blausäure“ S. 34 angegeben; siehe besonders: DE ROMILLY, C. r. 65, 865; DE LAMBILLY, C. 1892 II, 1015; HOOD, SALAMON, C. 1895 I, 670; KERP, B. 30, 610; LANCE, DE BOURGADE, C. 1899 I, 766; FRANK, CARO, D. R. P. 116087; C. 1900 II, 1222; Deutsche Gold- u. Silber-Scheide-Anstalt, D. R. P. 124977; 126241; 148046; 149678; C. 1901 II, 1100, 1184; 1904 I, 64, 908; TSCHERNIAC, D. R. P. 145748; C. 1903 II, 1151; ERLWEIN, Z. Ang. 16, 534; MEHNER, D. R. P. 151644; C. 1904 I, 1505; BUEB, ref. in Z. Ang. 19, 612; CARO, Z. Ang. 22, 1182. — Krystallpulver. Krystallisiert aus kaltem, 85%igem Alkohol mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser und aus heißem, 75%igem Alkohol mit 2 Mol. Wasser aus (JOANNIS). Löslich in flüssigem Ammoniak unter Druck (WILTON, D. R. P. 113675; C. 1900 II, 830). Bildungs- und Lösungswärme: BERTHELOT, C. r. 91, 79; JOANNIS. Verhalten gegen Magnesium beim Glühen: EIDMANN, J. pr. [2] 59, 11. — Über technische Verwendung s. S. 43 bei Kaliumcyanid.

KCN (Kaliumcyanid, Cyankalium). Findet sich häufig neben Alkalicarbonat K und -cyanat in den Ausschwitzungen der Hochöfen, in welchen es durch Einw. der Kaliumsalze auf Kohle und Stickstoff entsteht (CLARKE, A. 24, 117; J. pr. [1] 11, 124; ZINCKEN, BROMEIS, J. pr. [1] 25, 246; BUNSEN, PLAYFAIR, J. pr. [1] 42, 392). B. Durch Schmelzen von Kaliumferrocyanid in eisernen Tiegeln unter Luftabschluß (GEIGER, A. 1, 46), wobei aber ein Teil des Cyans gemäß der Gleichung  $K_4[Fe(CN)_6] = 4KCN + FeC_2 + N_2$  verloren geht. Deshalb schmilzt man besser 8 Tle. Kaliumferrocyanid mit 3 Tln. sulfatfreier Pottasche:  $K_4[Fe(CN)_6] + K_2CO_3 = 5KCN + KCON + Fe + CO_2$  und erhält so ein Mol.-Gew. Kaliumcyanid mehr, aber zugleich einen Teil des Cyans in Form von Kaliumcyanat (LIEBIG, A. 41, 285; HAIDLEN, FRESSENIUS, A. 43, 130; CLEMM, A. 61, 250); dieses cyanathaltige Produkt pflegt man „LIEBIG'sches Cyankalium“ zu nennen. Ein cyanatfreies, aber mit Natriumcyanid gemischtes Kaliumcyanid läßt sich durch Schmelzen von Kaliumferrocyanid mit metallischem Natrium erhalten:  $K_4[Fe(CN)_6] + Na_2 = 4KCN + 2NaCN + Fe$  (ERLENMEYER, B. 9, 1840). Ganz reines Kaliumcyanid erhält man durch Einleiten von Blausäure in eine alkoh. Lösung von Kaliumhydroxyd (WIEGERS, A. 29, 65). Die technischen Darstellungsverfahren sind unter „Cyanwasserstoff“ S. 34 angegeben; vgl. hierzu: DESFOSSÉS, A. ch. [2] 38, 158; KUHLMANN, A. 38, 63; Z., B., J. pr. [1] 25, 249; FOWNES, zitiert von ERDMANN, MARCHAND, J. pr. [1] 26, 412; POSSOZ, BOISSIÈRE, C. r. 26, 203; J. 1847/48, 1056; ARMENGAUD, J. 1853, 738; DE ROMILLY, C. r. 65, 865; BRENNEMAN, *Am. Soc.* 11, 31; WARREN, *Chem. N.* 62, 252; PLAYFAIR, C. 1891 II, 399; DE LAMBILLY, C. 1892 II, 1015; YOUNG, C. 1895 I, 670; MOÏSE, D. R. P. 91708; C. 1897 II, 156; VIDAL,

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

D. R. P. 95340; *C.* 1898 I, 542; LANCE, DE BOURGADE, *C.* 1899 I, 766; MILLS, *C.* 1905 I, 1463. Unreines Kaliumcyanid wird durch Extrahieren mittels Schwefelkohlenstoffs in der Wärme (LOUGHLIN, *Fr.* 15, 448) oder durch Verschmelzen mit Zinkcyanid (CROWTHER, D. R. P. 83320; *B.* 28 Ref., 950) gereinigt und durch Ausziehen mit flüssigem Ammoniak unter Druck von beigemengtem Natriumcyanid befreit (WILTON, D. R. P. 113675; *C.* 1900 II, 830).

Kaliumcyanid krystallisiert aus der Schmelze in Würfeln, aus der wäbr. Lösung in wasserfreien Oktaedern. D: 1,52 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion; etwas in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, KRAUS, *Am.* 20, 829; vgl. WILTON). Bei 19,5° lösen 100 Tle. Methylalkohol 4,91 Tle. Salz, 100 Tle. Äthylalkohol 0,875 Tle. Salz (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784); 1 Tl. löst sich in 80 Tln. siedendem 95%igem Alkohol (GEIGER, A. 1, 50). Unlöslich in Methylacetat (NAUMANN, *B.* 42, 3790). Molekulares Lösungsvolum: TRAUBE, *Z. a. Ch.* 8, 43, 74. Lichtbrechungsvermögen: GLADSTONE, *J.* 1868, 119. Bildungswärme: BERTHELOT, *C. r.* 73, 452; 78, 1092; 91, 82. Lösungswärme: B., *C. r.* 73, 453; 77, 26; *A. ch.* [5] 4, 104. Leitfähigkeit in Wasser: KOHLRAUSCH, *Ann. d. Physik* [N. F.] 6, 17, 39, 47, 149, 154, 173, 206; JONES, CALDWELL, *Am.* 25, 360; in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* 27, 197; in Acetamid: WALKER, JOHNSON, *Soc.* 87, 1599. Kaliumcyanid ist in trockenem Zustande beständig, zersetzt sich aber in feuchtem Zustande allmählich unter Entwicklung von Cyanwasserstoff. Die wäbr. Lösung entwickelt beim Kochen Ammoniak und enthält dann Ameisensäure (PELOUZE, *A. ch.* [2] 48, 398; GEIGER, A. 1, 54). Trocknes Kohlendioxidgas ist auf trockenes Kaliumcyanid ohne Wirkung (NAUDIN, MONTHOLON, *B.* 9, 1433; EILOART, *Chem. N.* 54, 88; vgl. HILGER, TAMBA, *C.* 1889 II, 717); beim Erhitzen entsteht Kaliumcyanat (EILOART); bei Gegenwart von Wasser wird allmählich der gesamte Cyanwasserstoff ausgetrieben (N., M.). Bei 3-stündigem Erhitzen mit n-Kalilauge auf 100° werden nur 14% des Salzes verseift (E. FISCHER, *B.* 31, 3276). Hydrolytische Zersetzung bei der Destillation einer wäbr. Kaliumcyanidlösung mit Wasserdampf: BOVONE, *C.* 1905 II, 402. — Bei der Elektrolyse werden Kohlensäure, Ammoniak und Kaliumhydroxyd gebildet (SCHLAGDENHAFFEN, *J.* 1863, 305); bei Gegenwart von Alkali wird Kaliumcyanid durch Elektrolyse in Kaliumcyanat übergeführt (PATERNO, PANNAIN, *G.* 34 II, 152). Über die langsame Oxydation durch freien Sauerstoff vgl. BERTHELOT, *C. r.* 139, 169; *A. ch.* [8] 3, 169. Wird in wäbr. Lösung von Wasserstoffperoxyd hauptsächlich zu Kaliumcyanat oxydiert, wovon ein Teil durch Hydrolyse in Kaliumcarbonat und Ammoniumcarbonat übergeführt wird; etwa  $\frac{1}{5}$  des angewandten Kaliumcyanids wird nicht oxydiert, sondern durch Hydrolyse in Kaliumformiat und Ammoniumformiat verwandelt (MASSON, *Soc.* 91, 1449). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht in der Kälte Kaliumcyanat, in der Wärme salpetrige Säure, Salpetersäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Ameisensäure, sowie Ammoniak und Harnstoff (SAINT-GILLES, *C. r.* 48, 626; CLOEZ, GUIGNET, *C. r.* 47, 711; BAUDRIMONT, *C. r.* 89, 1115; VOLHARD, *A.* 259, 378). Kaliumcyanid ist besonders bei höherer Temperatur ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel und reduziert Metalle nicht nur aus Oxyden, sondern auch aus Sulfiden (HAIDLEN, FRESSENIUS, *A.* 43, 131, 145). — Schwefelwasserstoff färbt die Lösung braun unter Abscheidung von Chrysean (WALLACH, *B.* 7, 902). Einw. von Fluor: MOISSAN, *A. ch.* [6] 24, 258. Einw. von Chlor und Brom: LANGLOIS, *A. ch.* [2] 61, 480. Beim Einleiten von Chlor in eine verdünnte Lösung von Kaliumcyanid in wäbr. Alkohol entstehen Chlorean, Cyanformiminoäthyläther und Oxal-di-iminoäthyläther (NEF, *A.* 287, 296). Einw. von Jod: LIEBIG, *A.* 50, 355; LANGLOIS, *A. ch.* [2] 60, 220. Schwefel und Selen lösen sich sehr leicht in Kaliumcyanidlösung; Phosphor bleibt ungelöst (WIGGERS, *A.* 29, 319). — Einw. von Kaliumcyanidlösung auf verschiedene Metalle: ELSNER, *J. pr.* [1] 37, 441; BROCHET, PETIT, *Bl.* [3] 31, 1255; *A. ch.* [8] 3, 441; *Z. El. Ch.* 10, 912. Läßt man bei 500–600° Wasserdampf auf ein Gemenge von Kaliumcyanid und Platin einwirken, so entstehen unter Wasserstoffentwicklung Kaliumplatocyanid  $K_2[Pt(CN)_4]$  und Kalilauge (DEVILLE, DEBRAY, *C. r.* 82, 241). Verhalten gegen Magnesium beim Glühen: EIDMANN, *J. pr.* [2] 59, 10. Wirkung verschiedener Metalle auf Kaliumcyanid unter dem Einfluß von Wechselströmen: BROCHET, PETIT, *Bl.* [3] 31, 1255; *A. ch.* [8] 3, 441; *Z. El. Ch.* 10, 915, 920. — Einw. von Jodstickstoff: MILON, *A. ch.* [2] 69, 78; SILBERRAD, *Soc.* 87, 70. Zersetzt sich mit thioschwefelsaurem Natrium nach der Gleichung  $4 KCN + 4 Na_2S_2O_3 = 4 NaCNS + Na_2SO_4 + Na_2S + 2 K_2SO_4$  (FROEDE, *Ann. d. Physik* 119, 318). Liefert bei der Einw. auf Natriumtetrathionat (1 Mol.) Rhodanid (1 Mol.), Sulfat (1 Mol.) und Sulfit (1 Mol.) (GUTMANN, *B.* 39, 509). Durch Einw. von Kaliumdisulfitlösung entsteht das Kaliumsalz der Aminomethandisulfosäure (v. PECHMANN, MANCK, *B.* 26, 2376). Explodiert im Gemenge mit Kaliumnitrit bei ca. 450° (V. GEUNTS, *R.* 19, 186). Hydrosolbildung mit Silbernitrat: LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] 72, 44. Wird durch Kochen mit überschüssigem Quecksilberoxyd zersetzt (ROSE, *Fr.* 1, 298). — Reagiert in konz. wäbr. Lösung mit Methyl- und Äthyljodid und mit neutralem und saurem Methyl- und Äthylsulfat unter fast quantitativer Bildung von Methyl- oder Äthylcyanid; nur höchstens 1% reagiert unter Bildung von Methyl-, bzw. Äthylcarbylamin (NEF, *A.* 270, 329; 287, 272;

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

GUILLEMARD, *C. r.* **144**, 326; *Bl.* [4] **1**, 530; *A. ch.* [8] **14**, 365; AUGER, *C. r.* **145**, 1288; vgl.: KAUFLEDER, POMERANZ, *M.* **22**, 494; WALDEN, *B.* **40**, 3215, 4301; die Isonitrile entstehen nur dann, wenn ein Lösungsmittel zugegen ist, und auch dann nur in sehr geringem Betrage (WADE, *Soc.* **81**, 1598). Über die Einw. auf aromatische Nitrokörper vgl. LOBBY DE BRUYN, VAN GEUNS, *R.* **23**, 26, 47. Liefert mit Pikraminsäure gleiche Mengen von 2-Amino-6-hydroxylamino-4-nitro-5-cyan-phenol-Kalium und 2-Amino-4,6-dinitro-5-cyan-phenol-Kalium (BORSCHKE, HEYDE, *B.* **38**, 3938). — Ist furchtbar giftig; vgl. zur Giftwirkung: HAYASHI, MUTO, *A. Pth.* **48**, 365.

Die Alkalicyanide (früher hauptsächlich Kaliumcyanid, jetzt besonders Natriumcyanid) finden praktische Verwendung bei der Versilberung und Vergoldung in der Galvanostegie, in größtem Maßstabe bei der Cyanidlaugerei der Golderze, ferner in der Präparaten-Industrie (z. B. bei der Herstellung von Veronal).

Kaliumcyanid wird vielfach in der quantitativen Analyse angewendet; vgl. HAIDLEN, FRESENIUS, *A.* **43**, 140. Nachweis kleiner Mengen Kaliumcyanat im Kaliumcyanid: SCHNEIDER, *B.* **28**, 1540.

Über Verbindungen von Kaliumcyanid mit schwefliger Säure bzw. Kaliumdisulfid s.: ÉTARD, *C. r.* **88**, 649; v. PECHMANN, MANCK, *B.* **28**, 2374. —  $\text{KCN} + \text{KNO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (K. A. HOFMANN, *Z. a. Ch.* **10**, 260). Doppelbrechende Prismen, die gegen Induktionsfunken, Stoß oder Schlag unempfindlich sind, aber beim Erhitzen auf 400–500° heftig explodieren.

$\text{RbCN}$  (REISSIG, *A.* **127**, 35; SETTERBERG, *A.* **211**, 107). *B.* Aus Rubidiumoxyd und *Rb* wasserfreiem Cyanwasserstoff in absol. alkoh. Lösung in der Kälte. Kleine Würfel (*R.*). Sehr leicht zersetzlich. —  $\text{CsCN}$  (SETTERBERG, *A.* **211**, 106). Elektrolytische Reduktion zu *Cs* Cäsiummetall: *S.*, *A.* **211**, 112.

$\text{Mg}(\text{CN})_2$  (SCHULZ, *J. pr.* [1] **68**, 260). *B.* Durch Glühen von Magnesiumkaliumferrocyanid unter Luftabschluß und Auslaugen mit Wasser. Krystallinisch. Zersetzt sich leicht an der Luft. Verhalten gegen metallisches Magnesium beim Glühen: EIDMANN, *J. pr.* [2] **59**, 8.

$\text{Ca}(\text{CN})_2$  (SCHULZ, *J. pr.* [1] **68**, 259. Vgl. auch: DE ROMILLY, *C. r.* **65**, 865; JOANNIS, *Ca* *A. ch.* [5] **26**, 496). *B.* Durch Glühen von Calciumkaliumferrocyanid unter Luftabschluß. Man kann auch durch Umwandlung des „Kalkstickstoffs“ Calciumcyanid bereiten; doch hat die technische Gewinnung von Cyanid auf diesem Wege noch keine erhebliche Bedeutung erlangt; vgl. hierzu: ERLWEIN, *Z. Ang.* **16**, 533; CARO, *Z. Ang.* **22**, 1182. Krystallinisch. Fluoresciert unter der Einw. von Radium tiefgrün (SODDY, *Z. Kr.* **42**, 320). Bildungswärme: *J.*, *A. ch.* [5] **26**, 498. Zersetzt sich sehr leicht. Alkohol zersetzt die wäbr. Lösung unter Abscheidung von etwas Calciumhydroxyd (*J.*). Verhalten gegen Magnesium beim Glühen: EIDMANN, *J. pr.* [2] **59**, 8. —  $[\text{Ca}\{\text{Ca}(\text{OH})_2\}_3](\text{CN})_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (JOANNIS, *A. ch.* [5] **26**, 497; vgl. WERNER, *B.* **40**, 4442). *B.* Beim Verdunsten der Lösung von Calciumcyanid im Vakuum über Schwefelsäure und Kalilauge. Nadeln. Zersetzt sich mit Wasser in Calciumcyanid und Calciumhydroxyd.

$\text{Sr}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (JOANNIS, *A. ch.* [5] **26**, 494; vgl. SCHULZ, *J. pr.* [1] **68**, 259). *B.* *Sr* Durch Einw. von Cyanwasserstoff auf krystallisiertes Strontiumhydroxyd und Verdunsten der Lösung im Vakuum. Krystallographisches: *J.*, *A. ch.* [5] **26**, 494. Bildungswärme, Lösungswärme: *J.* Zersetzt sich leicht an der Luft. Verhalten gegen Magnesium beim Glühen: EIDMANN, *J. pr.* [2] **59**, 8.

$\text{Ba}(\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (JOANNIS, *A. ch.* [5] **26**, 490; vgl. SCHULZ, *J. pr.* [1] **68**, 257. Siehe *Ba* auch DE LAMBILLY, *C.* **1892** II, 1015). *B.* Man leitet unter Abkühlen wasserfreien Cyanwasserstoff in krystallisiertes Bariumhydroxyd und verdunstet die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd. Sehr zerfließliche Krystalle. Löslich in Wasser. Unlöslich in Methylacetat (NAUMANN, *B.* **42**, 3790). Fluoresciert unter der Einw. von Radium tiefgrün (SODDY, *Z. Kr.* **42**, 320). Bildungswärme, Lösungswärme: *J.* Verliert im Vakuum über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser, den Rest durch Erhitzen bis auf 100°; von diesem wasserfreien Salze lösen 10 Tle. Wasser 8 Tle. Salz und 10 Tle. Alkohol (70%) 1,8 Tle. Salz bei 14° (*J.*). Bedeckt sich an der Luft mit einer Schicht Bariumcarbonat (SCH.). Verhalten gegen Magnesium beim Glühen: EIDMANN, *J. pr.* [2] **59**, 2. —  $\text{Ba}(\text{CN})(\text{O} \cdot \text{CH}_3) + \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$  (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **21**, 84). *B.* Beim Einleiten von Cyanwasserstoff in eine Lösung von Bariumoxyd in Methylalkohol. Krystallpulver. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in kaltem Methylalkohol. Verliert bei 100° 1 Mol. Methylalkohol und hinterläßt in stärkerer Hitze Bariumcyanid und Bariumoxyd.

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

**Zn**  $Zn(CN)_2$  (BETTE, A. 31, 214; WÖHLER, *Berzelius' Jahresberichte* 20, 152 Anm.; HAIDLEN, FRESENIUS, A. 43, 134; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 73, 109; OPPERMANN, J. 1860, 226; JOANNIS, A. ch. [5] 26, 500; SHARWOOD, *Am. Soc.* 25, 574. Vgl. auch: BERTHELOT, A. ch. [5] 18, 381; AUFSCHLÄGER, M. 13, 268). Amorph; bei langsamer Bildung krystallinisch (J.). Unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in kalten verdünnten Säuren (H., F.); leicht löslich in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, KRAUS, *Am.* 20, 830); löslich in Alkalien und Kaliumcyanid (vgl. SPITZER, *Z. El. Ch.* 11, 347); hieraus durch Einfach-Schwefelkalium als Zinksulfid fällbar (WÖHLER, A. 89, 376). Unlöslich in Methylacetat (NAUMANN, B. 42, 3790). Bildungswärme: J. Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* 27, 197. Zersetzt sich erst bei starkem Glühen (RAMMELSBERG, A. 64, 300; *Ann. d. Physik* 73, 109). Verhalten gegen Magnesium beim Glühen: EIDMANN, J. pr. [2] 59, 12. Einw. von Fluor: MOISSAN, A. ch. [6] 24, 258. Einw. von Äthyljodid: CALMELS, C. r. 99, 239; GUILLEMARD, C. r. 114, 327; *Bl.* [4] 1, 532; A. ch. [8] 14, 375. Einw. von Pikrinsäure und Ammoniumpikrat: VARET, C. r. 112, 340; A. ch. [7] 8, 268. —  $Zn(CN)_2 + 2NH_3$  (VARET, C. r. 105, 1071; A. ch. [7] 10, 7). B. Durch Überleiten von trockenem Ammoniakgas über trockenes Zinkcyanid bei gelinder Wärme oder durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Zinkcyanid. Durchsichtige Krystalle. Leicht löslich in Ammoniak. Zersetzt sich leicht. —  $Zn(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$  (VARET, C. r. 105, 1070; A. ch. [7] 10, 6). B. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ammoniakalische Lösung von Zinkcyanid. Durchsichtige Krystalle. Zersetzt sich an der Luft, schneller beim Erwärmen. —  $ZnNa(CN)_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (RAMMELSBERG, *Berzelius' Jahresberichte* 18, 163; vgl. SHARWOOD, *Am. Soc.* 25, 576). Krystallinisch. Wird durch Wasser unter Abscheidung von basischem Zinkcyanid zersetzt; die zurückbleibende Lösung enthält Zink und Cyan im Verhältnis 1 : 4 (SH.; vgl. KUNSCHERT, *Z. a. Ch.* 41, 348). Verliert bei 200° sein Krystallwasser. —  $K_2[Zn(CN)_4]$  (RAMMELSBERG, *Berzelius' Jahresberichte* 17, 164; SAMSELIUS, *Berzelius' Jahresberichte* 20, 152; HAIDLEN, FRESENIUS, A. 43, 134; SCHÖNBEIN, J. pr. [1] 30, 131; SHARWOOD, *Am. Soc.* 25, 575; BROCHET, PETIT, A. ch. [8] 3, 449; vgl. SPITZER, *Z. El. Ch.* 11, 347). Gelblich-weißer Niederschlag. 100 ccm Wasser von 20° lösen 11 g Salz (SHARWOOD). Spezifische Wärme der Krystalle bei 14–46°: 0,241 (KOPP, A. Spl. 3, 96). Leitfähigkeit: WALDEN, *Z. a. Ch.* 23, 374; RIEGER, *Z. El. Ch.* 7, 874. Elektrolytische Zersetzung: RIEGER. Komplexbildungsvermögen: BODLÄNDER, B. 36, 3934; KUNSCHERT, *Z. a. Ch.* 41, 348. Über die Einw. von Schwefelwasserstoff und Alkalisulfiden vgl. BERTHELOT, C. r. 128, 712. —  $Ba[Zn(CN)_4] + 2H_2O$  (RAMMELSBERG, *Berzelius' Jahresberichte* 18, 163; WESELSKY, B. 2, 589; vgl. SAMSELIUS, *Berzelius' Jahresberichte* 20, 153). Große Krystalle, die sich an der Luft allmählich mit Bariumcarbonat bedecken. —  $Tl_2[Zn(CN)_4]$  (FRONMÜLLER, B. 11, 92). Regulär hemiedrisch. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 8,7 Tle., bei 14° 15,2 Tle., bei 31° 29,6 Tle.; die Lösung reagiert alkalisch und ist ziemlich beständig. Dekrepiert beim Erhitzen und schmilzt unter vollständiger Zersetzung. ● ●

**Cd**  $Cd(CN)_2$  (RAMMELSBERG, *Berzelius' Jahresberichte* 17, 164; HAIDLEN, FRESENIUS, A. 43, 134; SCHÜLER, A. 87, 46; JOANNIS, C. r. 93, 272; A. ch. [5] 26, 506). Krystallinisch (R.; J.) und amorph (SCH.). 100 Tle. Wasser von 15° lösen 1,7 Tle. Salz (J.). Bildungswärme, Lösungswärme: J. Verhalten gegen Magnesium beim Glühen: EIDMANN, J. pr. [2] 59, 12. Einw. von Äthyljodid (oberhalb 120°): GUILLEMARD, *Bl.* [4] 1, 532; A. ch. [8] 14, 377. —  $Cd_3O(CN)_4 + 5H_2O$  (JOANNIS, C. r. 93, 272; A. ch. [5] 26, 507). B. Aus frisch gefälltem Cadmiumhydroxyd bei langsamer Einw. von überschüssiger Blausäure. Bildungswärme: J. —  $K_2[Cd(CN)_4]$  (RAMMELSBERG, *Berzelius' Jahresberichte* 17, 164; BROCHET, PETIT, A. ch. [8] 3, 467). Glänzende Oktaeder. Löslich in 3 Tln. kaltem und 1 Tl. siedendem Wasser; unlöslich in Alkohol. Überführungszahlen: RIEGER, *Z. El. Ch.* 7, 874. Potentialmessungen: HITTORF, *Ph. Ch.* 10, 619; IMMERWAHR, *Z. El. Ch.* 7, 481; EULER, B. 36, 3404. Leitfähigkeit: WALDEN, *Z. a. Ch.* 23, 375; RIEGER. Dialyse: RÜDORF, B. 21, 10, 3048. Elektrolytische Zersetzung: RIEGER. —  $Cd_3Ba_2(CN)_{10} + 10H_2O$  (WESELSKY, B. 2, 590). Krystallinisch. Leicht zersetzt.

**Cu** Kupfersubcyanid (ROSE, *Ann. d. Physik* 120, 13). B. Durch Einw. von wäbr. Cyanwasserstoff auf Kupfersuboxyd  $Cu_2O$ . Schwarzer Körper.

**Cupro**  $CuCN$  (Cuprocyanid) (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 43, 121; WÖHLER, A. 78, 370; HILKENKAMP, A. 97, 220; VITTENET, *Bl.* [3] 21, 261; GUILLEMARD, A. ch. [8] 14, 380. Vgl. auch: PROUST, A. ch. [1] 60, 227; VAUQUELIN, A. ch. [2] 9, 120; LALLEMAND, C. r. 58, 750; SCHIFF, A. 150, 199; BONG, *Bl.* [2] 23, 231; JACQUEMIN, *Bl.* [2] 43, 556; VARET, C. r. 110, 148; *Bl.* [3] 15, 206). Farblos. Monoklin prismatische (DAUBER, A. 74, 206) Krystalle (WÖHLER, A. 78, 370). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 52). Unlöslich in Wasser

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

und verdünnten Säuren (vgl. aber BRUNCK, *B.* **34**, 1605). Löslich in Ammoniaklösung; etwas löslich in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **20**, 827). Siedepunktbestimmung von Lösungen in Pyridin: WERNER, SCHMUJLOW, *Z. a. Ch.* **15**, 20. Bildungswärme: VARET, *C. r.* **121**, 598. Schmilzt bei Hellrotglut (RAMMELSBERG, *A.* **64**, 300; *Ann. d. Physik* **73**, 114; LALLEMAND; VITTENET) unter Abscheidung von metallischem Kupfer (VIT.; vgl. R.). Verhalten gegen Magnesium beim Glühen: EIDMANN, *J. pr.* [2] **59**, 15. Frisch gefälltes Cuprocyanid wird von 3% iger Salpetersäure beim Erhitzen nach einiger Zeit gelöst (BRUNCK). Nimmt bei Gegenwart von wäßr. Ammoniak oder Kaliumcyanid kein Kohlenoxyd auf (MANCHOT, FRIEND, *A.* **359**, 120). Bildet mit Äthylcarbylamin  $\text{CuCN} + 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}$  (K. A. HOFMANN, BUGGE, *B.* **40**, 1777). Einw. von Äthyljodid: GUILLEMARD, *C. r.* **144**, 327; *Bl.* [4] **1**, 532; *A. ch.* [8] **14**, 381; von Alkalirhodaniden: GROSSMANN, *Z. a. Ch.* **37**, 407; von Pikrinsäure: VARET, *C. r.* **112**, 341; vgl. *A. ch.* [7] **8**, 268, 269. —  $[\text{Cu}(\text{CN})(\text{NH}_3)]$  (SCHIFF, BECHI, *A.* **138**, 29; MALMBERG, *Ar.* **236**, 259; TREADWELL, v. GIRSEWALD, *Z. a. Ch.* **39**, 86, 88, 90; vgl. FLEURENT, *C. r.* **113**, 1046). *B.* Aus Cuprocyanid beim Überleiten von sauerstofffreiem Ammoniak oder beim Kochen mit wäßr. Ammoniak unter Luftausschluß (T., v. G.). Farblose doppelbrechende Krystalle, die sich leicht zersetzen (M.; T., v. G.; vgl. SCH., B.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; wird durch heißes Wasser in Cuprocyanid und Ammoniak gespalten (T., v. G.). Unlöslich in Alkohol und Äther (T., v. G.). Löslich in Ammoniaklösung; die Lösung wird durch die Luft, namentlich beim Kochen, oxydiert und scheidet grünes, blaues oder violettes Cupricuprocyanid-Ammoniak aus. Schwefelwasserstoff schwärzt das feste Salz sofort (T., v. G.). —  $\bullet \text{NH}_4[\text{Cu}(\text{CN})_2]$  (GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 100). Blättchen. —  $\text{NH}_4[\text{Cu}(\text{CN})_2] + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (FLEURENT, *C. r.* **116**, 191). Tafeln. —  $\text{Na}[\text{Cu}(\text{CN})_2] + 2\text{H}_2\text{O}$  (GROSSMANN, *B.* **36**, 1604). Farblose Nadeln. Molekulares Lösungsvolum: TRAUBE, *Z. a. Ch.* **8**, 21. Wasser scheidet Cuprocyanid ab. —  $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$  (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **42**, 124; **106**, 491; FLEURENT, *C. r.* **116**, 191; ITZIG, *B.* **35**, 108; TREADWELL, v. GIRSEWALD, *Z. a. Ch.* **38**, 94; GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 100. Vgl. auch: HAIDLEN, FRESSENIUS, *A.* **43**, 135; BALARD, *C. r.* **19**, 909; BAGRATION, *J. pr.* [1] **31**, 370; ELSNER, *J. pr.* [1] **37**, 443; SCHULZ, *J. pr.* [1] **68**, 27; LALLEMAND, *C. r.* **58**, 750; LEBLANC, SCHICK, *Ph. Ch.* **46**, 223; vgl. *Z. El. Ch.* **12**, 79). Farblose Nadeln oder perlmutterartige Blättchen. Monoklin (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **106**, 492). Wird durch Wasser und Säuren zersetzt, löst sich aber unverändert in Kaliumcyanidlösung unter Bildung von  $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  (T., v. G.); löslich in Ammoniak (FLEURENT). Zersetzt sich bei 170° (T., v. G.) in Kaliumcyanid, Cuprocyanid und metallisches Kupfer (FLEURENT). Schwefelwasserstoff fällt in konz. Lösungen sofort Cuprosulfid (T., v. G.). Jod macht aus der Lösung Cyan frei (GERDY, *C. r.* **18**, 26). —  $\text{Rb}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$  (GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 100). Farblose Tafeln. —  $\text{Cs}[\text{Cu}(\text{CN})_2] + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 101). Farblose Nadeln, die beim Erhitzen unter Wasserverlust undurchsichtig werden. —  $\text{Mg}[\text{Cu}(\text{CN})_2] + 11\text{H}_2\text{O}$  (GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 103). Farblose Nadeln. Schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser zu einer spröden rötlichen Masse. —  $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 103). Farblose Tafeln, die beim Entwässern undurchsichtig werden. Wird durch Wasser zersetzt. —  $\text{Ba}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (WESELSKY, *B.* **2**, 590; GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 101). Farblose Tafeln oder Pyramiden. Molekulares Lösungsvolum: TRAUBE, *Z. a. Ch.* **8**, 21. —  $\text{Cu}^{II}[\text{Cu}(\text{CN})_2]_2 + aq$  (WÖHLER, *Ann. d. Physik* **1**, 236; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **42**, 121; DUFAY, *C. r.* **36**, 1099. Vgl. auch: VAUQUELIN, *A. ch.* [2] **9**, 120; HAIDLEN, FRESSENIUS, *A.* **43**, 135; BALARD, *C. r.* **19**, 909; LALLEMAND, *C. r.* **58**, 750). Grüner krystallinischer Niederschlag. Löslich in Ammoniak (V.; R.; D.) zu  $[\text{Cu}^{II}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{CN})_2]_2$  (D.). Verliert beim Erhitzen auf 100° Wasser (R.; D.), bei höherer Temperatur entsteht unter Entwicklung von Cyan weißes Cuprocyanid (D.; vgl. R.). Enthält nach RAMMELSBERG 5, nach DUFAY 1 Mol. Wasser. —  $[\text{Cu}^{II}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}(\text{CN})_2]$  (violettes Cupricuprocyan-Ammoniak von Malmberg) (MALMBERG, *Ar.* **236**, 256; vgl.: MILLS, *Z.* **1862**, 546; LALLEMAND, *C. r.* **58**, 751; **60**, 1143; SCHIFF, BECHI, *A.* **138**, 24, 30; FLEURENT, *C. r.* **113**, 1046). Violette Krystalle, die durch wäßr. Ammoniak je nach der Konzentration in „grünes“ oder „blaues Cupricuprocyan-Ammoniak“ verwandelt werden. —  $[\text{Cu}^{II}(\text{NH}_3)_2][\text{Cu}(\text{CN})_2]_2$  (grünes Cupricuprocyan-Ammoniak) (E. SCHMIDT, *Ar.* **236**, 246; MALMBERG, *A.* **236**, 250; TREADWELL, v. GIRSEWALD, *Z. a. Ch.* **39**, 94; vgl.: DUFAY, *C. r.* **36**, 1100, 1101; HILKENKAMP, *A.* **97**, 218; MILLS, *Z.* **1862**, 546; SCHIFF, BECHI, *A.* **138**, 33; BOUVEAULT, *Bl.* [3] **4**, 640; FLEURENT, *C. r.* **113**, 1046; **114**, 1061). Grüne Nadeln. Krystallographisches: T., v. G., *Z. a. Ch.* **39**, 96. Ziemlich beständig. Unlöslich in Alkohol und Äther (T., v. G.). Verliert bei 120° alles Ammoniak und wird bei 140° zersetzt (T., v. G.). Wird durch Alkalien und verdünnte Säuren zersetzt (M.; T., v. G.), auch durch Schwefelwasserstoff (T., v. G.). —  $[\text{Cu}^{II}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{CN})_2]_2$  (blaues Cupricuprocyan-Ammoniak) (MALMBERG, *Ar.* **236**, 257; TREADWELL, v. GIRSEWALD, *Z. a. Ch.* **39**, 96; vgl.: DUFAY, *C. r.* **36**, 1101; HILKENKAMP, *A.* **97**, 221; MILLS, *Z.* **1862**, 545; SCHIFF, BECHI, *A.* **138**, 34; FLEURENT, *C. r.* **114**, 1060; **116**, 190). Blaue Nadeln, die leicht Ammoniak abgeben, um in „grünes Cupricuprocyan-Ammoniak“ überzugehen. Pleochroismus: T., v. G.  $\bullet \bullet - \bullet \text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_2] + 3\text{H}_2\text{O}$

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

(GROSSMANN, *B.* **36**, 1604). Farblose Säulen. Leicht löslich in Wasser. Kryoskopisches Verhalten: GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 105. Leitfähigkeit: G., v. D. F. —  $K_2[Cu(CN)_3]$  konnte nicht erhalten werden (TREADWELL, v. GIRSEWALD, *Z. a. Ch.* **38**, 95; GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 104) ist aber in Lösung vorhanden (T., v. G.; KUNSCHERT, *Z. a. Ch.* **41**, 359). —  $K_3(NH_4)[Cu(CN)_3]_2$  scheint sich zu bilden bei der Titration von Cuprisalzlösungen mit Kaliumcyanid in Gegenwart von Ammoniak (TREADWELL, v. GIRSEWALD, *Z. a. Ch.* **38**, 96; vgl.: MOHR, *A.* **94**, 199; LIEBIG, *A.* **95**, 118; STEINBECK, *Fr.* **8**, 13, 15; LAFOLLYE, *C. r.* **74**, 1104; BERINGER, HUTCHIN, *Ch. Z.* **20** [Rep.], 283). —  $Ca_2[Cu(CN)_3] + H_2O$  (GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 105). Farblose Blättchen. Leicht löslich in Wasser. —  $Ca[Cu(CN)_3] + 4H_2O$  (GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 106). Prismatische Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. —  $Ba[Cu(CN)_3] + 3H_2O$  (GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 105). Prismatische Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. —  $Cd[Cu(CN)_3]$  (SCHÜLER, *A.* **87**, 48). *B.* Man übergießt frisch gefälltes Cadmiumhydroxyd mit wäbr. Blausäure, trägt feuchtes Cupricarbonat bis zur völligen Lösung ein und erwärmt. Braune Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich oberhalb  $150^\circ$ . —  $Cu^+K_2[Cu(CN)_3]_2 + 4H_2O$  (STRAUS, *Z. a. Ch.* **9**, 15). Sechseckige Domen. —  $Mn(NH_4)_2[Cu(CN)_3]_2 + aq$  (STRAUS, *Z. a. Ch.* **9**, 14). *B.* Aus dem entsprechenden Natriumsalz  $MnNa_2[Cu(CN)_3]_2 + 5H_2O$  mit Ammoniumnitrat. Weiße sechseckige Prismen. —  $MnNa_2[Cu(CN)_3]_2 + 5H_2O$  (STRAUS, *Z. a. Ch.* **9**, 13). *B.* Aus  $Na_3[Cu(CN)_4] + 3H_2O$  und Manganacetat. Weiße vierseitige Prismen. Läßt sich ohne Zersetzung entwässern. —  $MnK_2[Cu(CN)_3]_2 + 5H_2O$  (STRAUS, *Z. a. Ch.* **9**, 11, 12). Weiße würfelförmige Krystalle. Unlöslich in Wasser. Wird beim Trocknen über Schwefelsäure braun. ● ● —  $Na_3[Cu(CN)_4] + 3H_2O$  (GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 108). Farblose sechseckige Blättchen. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser. Kryoskopisches Verhalten: G., v. D. F. Leitfähigkeit: G., v. D. F. Schwefelwasserstoff bringt keine Fällung hervor. —  $K_3[Cu(CN)_4]$  (RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* **42**, 124; TREADWELL, v. GIRSEWALD, *Z. a. Ch.* **38**, 98. Vgl. auch: HAIDLEN, FRESENIUS, *A.* **43**, 135; BALARD, *C. r.* **19**, 909; BAGRATION, *J. pr.* [1] **31**, 370; ELSNER, *J. pr.* [1] **37**, 443; SCHULZ, *J. pr.* [1] **68**, 27; LALLEMAND, *C. r.* **58**, 750; LEBLANC, SCHICK, *Ph. Ch.* **46**, 223 (vgl. *Z. El. Ch.* **12**, 79); BROCHET, PETIT, *C. r.* **138**, 359, 1421; *Bl.* [3] **31**, 360). *B.* Durch Behandlung von Kupfersalzen mit überschüssiger KCN-Lösung in der Wärme. Monokline (R., *Ann. d. Physik* **106**, 494) Krystalle; sehr zerfließlich (T., v. G.). Leicht löslich in Wasser (R.). Kryoskopisches Verhalten: T., v. G., *Z. a. Ch.* **38**, 99; GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 107. Diffusionsvermögen: RÜDORFF, *B.* **21**, 10, 3048. Leitfähigkeit: G., v. D. F., *Z. a. Ch.* **43**, 108; vgl. KUNSCHERT, *Z. a. Ch.* **41**, 359. Die konz. Lösung wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, die verdünnte teilweise zersetzt (T., v. G.; G., v. D. F.). Eine Auflösung dieses Salzes, bereitet durch Eintragen von überschüssigem Kaliumcyanid in erwärmte Kupfersulfatlösung, wird häufig bei der Darstellung von aromatischen Verbindungen zum Austausch der Diazogruppe gegen Cyan benutzt (SANDMEYERSCHE Reaktion). Analytische Bestimmung durch Zersetzung mit Silbernitrat in der Hitze: ROSE, *Fr.* **1**, 201. Dies Salz scheint sich zu bilden, wenn Cuprisalzlösungen mit Kaliumcyanid bei Abwesenheit von Ammoniak titriert werden (T., v. G., *Z. a. Ch.* **38**, 96; vgl. auch BREARLY, JERVIS, *Chem. N.* **78**, 177). ● ● —  $NH_4[Cu_2(CN)_3] + H_2O$  (LALLEMAND, *C. r.* **58**, 751; **60**, 1143; TREADWELL, v. GIRSEWALD, *Z. a. Ch.* **38**, 89; GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 97; vgl. DUFAY, *C. r.* **36**, 1102). Farblose Krystalle, die durch Wasser zersetzt werden. Krystallographisches: T., v. G., *Z. a. Ch.* **39**, 90. Bei  $100^\circ$  entweicht Wasser, bei  $120^\circ$  Ammoniumcyanid (T., v. G.). Säuren und Alkalien zersetzen. Gibt mit wäbr. Ammoniak  $NH_4[Cu_2(CN)_3] + NH_3$ , beim Erhitzen unter Luftabschluß  $[Cu(CN)(NH_2)]$  (T., v. G.). —  $NH_4[Cu_2(CN)_3] + NH_3$  (TREADWELL, v. GIRSEWALD, *Z. a. Ch.* **39**, 90). Weißes Krystallmehl. Wenig beständig. —  $NH_4[Cu_2(CN)_3] + 3NH_3$  (FLEURENT, *C. r.* **113**, 1046). Farblose Blätter. Konnte von TREADWELL, v. GIRSEWALD (*Z. a. Ch.* **39**, 90) nicht erhalten werden. —  $Li[Cu_2(CN)_3] + 3H_2O$  (GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 97). Prismatische Nadeln. Wird durch Wasser allmählich zersetzt. —  $Na[Cu_2(CN)_3] + 2H_2O$  (GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 96). Farblose Tafeln. —  $K[Cu_2(CN)_3] + H_2O$  (SCHIFF, BECHI, *A.* **138**, 35; ITZIG, *B.* **35**, 107; TREADWELL, v. GIRSEWALD, *Z. a. Ch.* **38**, 93; GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 95). *Darst.*: Durch Kochen von Cuprorhodanid (Itz.) oder -jodid (G., v. D. F.) mit ca. 10%iger Kaliumcyanidlösung. Farblose Schuppen. Krystallographisches: S., B., *A.* **138**, 35; BEGNIROCH, *B.* **35**, 108. 100 ccm Wasser von  $15^\circ$  lösen 0,0594 g (T., v. G.). Verliert bei  $130^\circ$  alles Wasser und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von Kupfer (Itz.; vgl. S., B.). Wird von verdünnten Säuren unter Abscheidung von Cuprocyanid zersetzt (S., B.; Itz.; T., v. G.) und liefert mit Ammoniak violettes Cupricuprocyan-Ammoniak (S., B.; Itz.). —  $K[Cu_2(CN)_3] + NH_3$  (TREADWELL, v. GIRSEWALD, *Z. a. Ch.* **39**, 88). Nur auf trockenem Wege, durch Leiten von Ammoniakgas über  $K[Cu_2(CN)_3] + H_2O$ , dargestellt. Wird von T., v. G. als  $K[Cu_2(CN)_3(NH_2)]$  formuliert. —  $Cu^{II}[Cu_2(CN)_3]_2 + H_2O$  (DUFAY, *C. r.* **36**, 1100; LALLEMAND, *C. r.* **58**, 751). Olivengelb; amorph. Sehr unbeständig. —  $[Cu^{II}(NH_3)_2][Cu_2(CN)_3]_2$  (braunes Cupricuprocyan-Ammoniak) (TREADWELL, v. GIRSEWALD, *Z. a. Ch.* **39**,

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

91; vgl. HILKENKAMP, *A.* **97**, 220, 221). Braunes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther; löslich in wäbr. Ammoniak. Wird durch siedende Säuren und Alkalien zersetzt. —  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}_2(\text{CN})_3]_2$  (violettess Cupricuprocyan-Ammoniak von Treadwell und v. Girsewald) (*T.*, v. G., *Z. a. Ch.* **39**, 92; vgl.: MILLS, *Z.* **1862**, 546; LALLEMAND, *C. r.* **58**, 751; **60**, 1143; SCHIFF, BECHI, *C. r.* **60**, 33; *A.* **138**, 24, 30; FLEURENT, *C. r.* **113**, 1046). Violette Blättchen. Krystallographisches: *T.*, v. G., *Z. a. Ch.* **39**, 94. Löslich in konz. Ammoniak zu einer tiefblauen Flüssigkeit, die das „blaue Cupricuprocyan-ammoniak“  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4][\text{Cu}(\text{CN})_2]_2$  ausscheidet. Wird durch siedende Säuren und Alkalien zersetzt. ● ● — ●  $\text{K}_2[\text{Cu}_3(\text{CN})_5]$  (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **73**, 117; vgl. ITZIG, *B.* **35**, 106). Weißes Krystallpulver. Nach ITZIG aufzufassen als  $\text{KCN} + 3\text{K}[\text{Cu}_2(\text{CN})_3]$ . —  $\text{Rb}_2[\text{Cu}_3(\text{CN})_5]$  (GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 98). Oktaederartige Blättchen. Wird durch Wasser zersetzt. —  $\text{Cs}_2[\text{Cu}_3(\text{CN})_5]$  (GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 98). Vier- und sechsseitige Würfel. —  $\text{Ca}[\text{Cu}_3(\text{CN})_5] + 8\text{H}_2\text{O}$  (GROSSMANN, v. D. FORST, *Z. a. Ch.* **43**, 99). Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden. Schmilzt beim Erhitzen im Krystallwasser. ● ●

$\text{Cu}(\text{CN})_2 + aq$  (Cupriccyanid) (LALLEMAND, *C. r.* **58**, 750; vgl.: BONG, *Bl.* [2] **23**, 231; JACQUEMIN, *Bl.* [2] **43**, 557; VARET, *C. r.* **106**, 1082; LÖB, *Z. El. Ch.* **12**, 88). Grün; amorph. Unlöslich in Methylacetat (NAUMANN, *B.* **42**, 3790); sehr wenig löslich in Pyridin (NAUMANN, *B.* **37**, 4609). Entwickelt schon unterhalb  $100^\circ$  Cyan und hinterläßt weißes Cuprocyanid. —  $\text{Cd}_2\text{Cu}(\text{CN})_6$  (SCHÜLER, *A.* **87**, 52). *B.* Man läßt eine Lösung von Cadmium- und Cuprihydroxyd in Cyanwasserstoff freiwillig verdunsten. Farblose Prismen, welche bei  $100^\circ$  an Gewicht verlieren und zu einem feinen Mehl zerfallen. — Komplexe Cupricuprocyan-Verbindungen s. S. 46, 47.

$\text{AgCN}$  (Silbercyanid) (identisch mit  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ) (S. 48) ?, s. BODLÄNDER, EBERLEIN, *Z. a. Ch.* **39**, 226). Fällt beim Versetzen von wäbr. Silbersalzlösungen mit Alkalicyanid als weißer voluminöser Niederschlag, der sich in überschüssigem Alkalicyanid auflöst (vgl. HAIDLEN, FRESSENIUS, *A.* **43**, 136), durch Säuren aber wieder gefällt wird (vgl.: H., F.; J. WAGNER, *C.* **1903** II, 827). Zur Bildung vgl. auch: BERTHELOT, *C. r.* **89**, 63; *A. ch.* [5] **18**, 378; *Bl.* [2] **33**, 2; BLOXAM, *Chem. N.* **48**, 16. Man erhält das Salz auch in Krystalltafeln, wenn man zu einer heißen Ammoniumcyanidlösung verdünnte Silbernitratlösung fügt (REDTENBACHER, LIEBIG, *A.* **38**, 129), oder in feinen Nadeln, wenn man den Niederschlag mit Natrium- oder Kaliumcarbonatlösung kocht (BLOXAM, *Chem. N.* **50**, 155). — Ist triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] **15**, 540). *D.*: 3,943 (GIESECKE, *J.* **1860**, 17), 3,988 (H. SCHRÖDER, *B.* **13**, 1074). 1 Liter Wasser von  $17,5^\circ$  löst 0,043 mg (MORGAN, *Ph. Ch.* **17**, 533), von  $20^\circ$  0,22 mg (BÖTTGER, *Ph. Ch.* **46**, 559, 603). Molekulares Lösungsvolum: TRAUBE, *Z. a. Ch.* **8**, 74. Löst sich in verdünnter Blausäure unter Bildung von Silbercyanwasserstoff (vgl. EULER, *B.* **36**, 1860). Leicht löslich in wäbr. Ammoniak (vgl. LONGI, *G.* **13**, 87); etwas löslich in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, KRAUS, *Am.* **20**, 829). Eine kolloidale Lösung von Silbercyanid entsteht, wenn man  $1/10$  n-Silbernitratlösung zu überschüssiger  $1/10$  n-Kaliumcyanidlösung fügt (LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] **72**, 44). Leitfähigkeit in Wasser: BÖTTGER, *Ph. Ch.* **46**, 559, 602; vgl. WAGNER, *C.* **1903** II, 827; Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **23**, 290; **27**, 197; FRANKLIN, *Ph. Ch.* **69**, 292; Leitfähigkeit in Pyridin: LINCOLN, *Z. El. Ch.* **6**, 384. Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] **29**, 241, 277; *C. r.* **94**, 817; vgl. *C. r.* **91**, 82. — Beim Erhitzen entweicht nur die Hälfte des Cyans gasförmig, während der Rest als Paracyan zurückbleibt (RAMMELSBERG, *A.* **63**, 298; *Ann. d. Physik* **73**, 81; vgl.: LIEBIG, *A.* **38**, 21; REDTENBACHER, LIEBIG, *A.* **38**, 129; THAULOW, *J. pr.* [1] **31**, 220). Wird beim Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr zu metallischem Silber reduziert (MARSH, STREUTHER, *C.* **1903** I, 383). Einw. von Fluor: MOISSAN, *A. ch.* [6] **24**, 259. Chlor zersetzt bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Silberchlorid und freiem Cyan bezw. Chlorcyan (LIEBIG, *Ann. d. Physik* **15**, 571). Wird von Ozon nur wenig (MAUFERT, *C. r.* **94**, 860), von Kaliumpermanganat gar nicht (MARSH, *C.* **1903** I, 382) angegriffen. Zur Addition von Ammoniak vgl. PETERS, *B.* **41**, 3186. Zerfällt mit Salzsäure sofort in Silberchlorid und Cyanwasserstoff. Schwefelwasserstoff gibt Silbersulfid und Cyanwasserstoff (BÉCHAMP, *J. pr.* [1] **60**, 64). Wird durch Schwefelsäure vollständig unter Bildung von Silbersulfat zersetzt (GLASSFORD, NAPIER, *Berzelius' Jahresberichte* **25**, 294; ROSE, *Fr.* **1**, 195; MARSH, STREUTHERS, *C.* **1903** I, 383). Wird von verdünnter Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen, in höherer Temperatur aber beträchtlich unter Entwicklung von Cyanwasserstoff zersetzt (BRUNCK, *B.* **34**, 1605; vgl. THAULOW, *J. pr.* [1] **31**, 223, 240). Verhalten gegen  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ : R. SCHNEIDER, *J. pr.* [2] **32**, 187. Einw. von Natriumhyposulfid: FROEHDE, *Ann. d. Physik* **119**, 321. Verhalten gegen Magnesium beim Glühen: EIDMANN, *J. pr.* [2]

**Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.**

59, 17. Gleichgewicht zwischen Silbercyanid und Kaliumchlorid: LUCAS, *Z. a. Ch.* **41**, 194. Einw. von Kupfersalzen: VARET, *A. ch.* [7] **8**, 273. Einw. von Alkyljodiden: LIEKE, *A.* **112**, 317; NEF, *A.* **270**, 329; **287**, 269; HANTSCH, BAUER, *B.* **38**, 1007; GUILLEMAND, *C. r.* **144**, 327; *Bl.* [4] **1**, 531; *A. ch.* [8] **14**, 368; vgl. EMIL MEYER, *J. pr.* [1] **68**, 285. Verbindet sich in absol.-alkoh. Lösung mit überschüssigen Alkylisocyaniden zu den Argentoalkylnitrilen  $AgCN + R \cdot N:C (G., A. ch. [8] 14, 421)$ . Bildet mit Phenylisonitril  $2 AgCN + C_6H_5 \cdot N:C (K. A. HOFMANN, BUGGE, B. 40, 1777; vgl. A. W. HOFMANN, A. 144, 118)$ . Einw. von chlorameisensaurem Äthyl: N., *A.* **287**, 307. Einw. von Pikrinsäure: VARET, *C. r.* **112**, 341; *A. ch.* [7] **8**, 268, 269. — Trennung von Chlorsilber: PLIMMER, *Soc.* **85**, 12.

$AgCN + NH_3$  (LIEBIG, REDTENBACHER, *A.* **38**, 129; WEITH, *Z.* **1869**, 380; vgl. auch PETERS, *B.* **41**, 3186). Tafeln, an der Luft leicht Ammoniak verlierend. Bei  $-10^\circ$  in Ammoniak sehr leicht löslich (JOANNIS, CROIZIER, *C. r.* **118**, 1149). Über den Lösungszustand vgl. LUCAS, *Z. a. Ch.* **41**, 194, 202. —  $AgCN + 2AgNO_3$  (WÖHLER, *Ann. d. Physik* **1**, 234; BLOXAM, *Chem. N.* **48**, 154; **50**, 155; HELLWIG, *Z. a. Ch.* **25**, 177). Weiße Nadeln, die sich beim Eintragen in Wasser mit einer Schicht Silbercyanid überziehen (H.). Unlöslich in Alkohol (H.). Wird bei ca.  $100^\circ$  braun und verpufft bei höherer Temperatur.

●  $H[Ag(CN)_2]$  (Silbercyanwasserstoff) (EULER, *B.* **36**, 1859). Nadelförmige, parallel zur Längsrichtung auslöschende Krystalle. In Lösung stark sauer. — Die Verbindungen der Carbylamine mit Silbercyanid können als Ester des Silbercyanwasserstoffs aufgefaßt werden (WAGNER, *C.* **1903** II, 827). —  $Na[Ag(CN)_2]$  (BAUP, *A. ch.* [3] **53**, 467). Blätter. Löslich in 5 Tln. Wasser und 24 Tln. 85%igem Alkohol von  $20^\circ$ . —  $K[Ag(CN)_2]$  (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **38**, 372; BOUILHET, *A. ch.* [3] **34**, 153; BAUP, *A. ch.* [3] **53**, 464; vgl.: HAIDLEN, FRESenius, *A.* **43**, 136; BAGRATION, *J. pr.* [1] **31**, 370). Trigonal rhomboedrisch (FOCK, *Z. Kr.* **7**, 62; vgl. R.). Löslich in 4 Tln. Wasser und 25 Tln. 85%igem Alkohol von  $20^\circ$  (BAUP; vgl. GLASSFORD, NAPIER, *Berzelius' Jahresberichte* **25**, 294). Über die Gefrierpunkte von Lösungen vgl. LEBLANC, NOYES, *Ph. Ch.* **6**, 397; über den Lösungszustand vgl.: RÜDOFF, *B.* **21**, 10, 3048; BODLÄNDER, EBERLEIN, *Z. a. Ch.* **39**, 222. Bildungswärme: BERTHELOT, *C. r.* **94**, 817; *A. ch.* [5] **29**, 277; vgl. PISSARSHESKI, SCHELJAPIN, *C.* **1909** II, 1960. Molekulares Lösungsvolum: TRAUBE, *Z. a. Ch.* **8**, 20, 74. Leitfähigkeit: WALDEN, *Z. a. Ch.* **23**, 375; EUCKEN, *Ph. Ch.* **64**, 562; vgl. REICHNSTEIN, *Z. El. Ch.* **15**, 734. Bleibt im Sonnenlicht unverändert (BAUP; vgl. GL., NA.). Wird durch Mineralsäuren zersetzt (GL., NA.). Gleichgewicht zwischen Silbercyanid und Kaliumchlorid: LUCAS, *Z. a. Ch.* **41**, 194. Über die Einw. von Schwefelwasserstoff und Alkalisulfiden vgl. BERTHELOT, *C. r.* **128**, 706. Einw. verschiedener Alkylierungsmittel: GUILLEMAND, *C. r.* **144**, 327; *Bl.* [4] **1**, 532; *A. ch.* [8] **14**, 385. Jodometrische Bestimmung: GERDY, *C. r.* **16**, 26. —  $K_3Na[Ag(CN)_4]$  (BAUP, *A. ch.* [3] **53**, 463, 465; vgl.: GLASSFORD, NAPIER, *Berzelius' Jahresberichte* **25**, 295; BOUILHET, *A. ch.* [3] **34**, 153). Prismen. Löslich in 4,4 Tln. Wasser von  $15^\circ$  und 22 Tln. 85%igem Alkohol von  $17^\circ$ . — Bariumsilbercyanid. Molekulares Lösungsvolum: TRAUBE, *Z. a. Ch.* **8**, 21. —  $Ag[Ag(CN)_2]$  (identisch mit gewöhnlichem Silbercyanid (S. 47) (?), vgl. BODLÄNDER, EBERLEIN, *Z. a. Ch.* **39**, 226). *B.* Aus Kaliumsilbercyanid und Silbernitrat (GLASSFORD, NAPIER, *Berzelius' Jahresberichte* **25**, 294; J. WAGNER, *C.* **1903** II, 827). 1 Liter Wasser von  $20^\circ$  löst 0,40 mg (BÖTTGER, *Ph. Ch.* **46**, 558, 603), von  $25^\circ$  0,00227 mg (LUCAS, *Z. a. Ch.* **41**, 196). Leitfähigkeit in Wasser: B., *Ph. Ch.* **46**, 558, 602; vgl. W.; in Ammoniak: L., *Z. a. Ch.* **41**, 199. Wird im Sonnenlicht und oberhalb  $125^\circ$  braun (GL., NA.). Einw. von Mineralsäuren, Natriumdithionat und gelbem Blutlaugensalz: GL., NA. —  $Tl[Ag(CN)_2]$  (FRONMÜLLER, *B.* **11**, 91). Krystallinisch. 100 Tle. Wasser lösen bei  $0^\circ$  4,7 Tle., bei  $16^\circ$  7,4 Tle.; die Lösung reagiert alkalisch und ist ziemlich beständig. ● ●

**Au** AuCN (Aurocyanid) (HIMLY, *A.* **42**, 158; JEWREINOW, *J. pr.* [1] **32**, 244, 245; vgl. **Auro** HAIDLEN, FRESenius, *A.* **43**, 136). *B.* Durch Fällen einer wäßr. Kaliumaurocyanidlösung mit Säuren. Gelbes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (H.). Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* **27**, 197. Zerfällt beim Glühen in Gold und Cyan (H.). Wird von Säuren nicht angegriffen, wohl aber von Alkalien (H.; J., *J. pr.* [1] **32**, 249).

● Aurocyanwasserstoff ist nur in Lösung existenzfähig (LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 422). —  $NH_4[Au(CN)_2]$  (HIMLY, *A.* **42**, 342; L., *Bl.* [2] **29**, 418). Farblose Kryställchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther (H.). —  $Na[Au(CN)_2]$  (L., *Bl.* [2] **29**, 417). Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Molekulares Lösungsvolum: TRAUBE, *Z. a. Ch.* **8**, 21. Passivität des Goldes in Natriumcyanidlösungen: COEHN, JACOBSEN, *Z. a. Ch.* **55**, 345, 347. Zersetzt sich bei ca.  $200^\circ$ . Vereinigt sich mit Jod zu einem braunen schuppigen Salz, das einen großen Teil des Jods beim Trocknen verliert. —  $K[Au(CN)_2]$ . *B.* Durch Lösen von Knallgold (HIMLY, *A.* **42**, 160), Aurochlorid (HAIDLEN, FRESenius, *A.* **43**, 136) oder fein verteiltem, metallischem Gold (L., *Bl.* [2] **29**, 416; vgl. BAGRATION, *J. pr.* [1] **31**,

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

367) in Kaliumcyanidlösungen. Auf seiner Bildung (bezw. der Bildung des entsprechenden Natriumsalzes) beruht die Goldextraktion nach dem ARTHUR-FORREST-Verfahren (vgl.: MAC LAURIN, *Soc.* **63**, 724; **67**, 199; KNOERTZER, *Bl.* [3] **9**, 535; GÖYDER, *C.* **1896** II, 324; LOEVY, *C.* **1896** II, 325; BOCK, *C.* **1896** II, 520; BODLÄNDER, *Z. Ang.* **9**, 583). Farblose Krystalle. Löslich in 7 Thn. kaltem und  $\frac{1}{2}$  Th. siedendem Wasser (HIMLY; vgl. JEWREINOW, *J. pr.* [1] **32**, 249); sehr wenig löslich in Alkohol und Äther (HIMLY). Molekulares Lösungsvolum: TRAUBE, *Z. a. Ch.* **8**, 20. Passivität des Goldes in Kaliumcyanidlösungen: COEHN, JACOBSEN, *Z. a. Ch.* **55**, 335. Luft- (HIMLY; JE., *J. pr.* [1] **32**, 243) und lichtbeständig (JE., *J. pr.* [1] **32**, 243). Chlor zersetzt die wäbr. Lösung unter Abscheidung von Aurocyanid (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] **3**, 213; LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 417); Brom gibt Kaliumauridibromocyanid  $K[Au(CN)_2Br_2] + 3H_2O$  (L., *Bl.* [2] **29**, 417; vgl. B., *J. pr.* [2] **3**, 213) und Jod Kaliumauridiodocyanid  $K[Au(CN)_2I_2] + H_2O$  (B., *J. pr.* [2] **3**, 213, 214; L., *Bl.* [2] **29**, 417; vgl. GERDY, *C. r.* **16**, 26; *J. pr.* [1] **29**, 181). Säuren (H., F., *A.* **43**, 136; JE., *J. pr.* **32**, 243, 246; L., *Bl.* [2] **29**, 416) und Mercurichlorid (HIMLY; vgl. L., *Bl.* [2] **29**, 416) fällen Aurocyanid. Wird zur galvanischen Vergoldung von Metallen benutzt (BA., *J. pr.* [1] **31**, 367; JE., *J. pr.* [1] **32**, 242, 248; vgl.: VON LEUCHTENBERG, *J. pr.* [1] **36**, 363; ELSNER, *J. pr.* [1] **37**, 448; C., JA., *Z. a. Ch.* **55**, 323); Wiedergewinnung des Goldes aus aufgebrauchten Galvanisierungsflüssigkeiten: BÖTTGER, *J. pr.* [1] **36**, 317; E., *J. pr.* [1] **37**, 447. —  $Ca[Au(CN)_2]_2 + 3H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 420). Krusten. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei 160° alles Wasser. —  $Sr[Au(CN)_2]_2 + 3H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 419). Krystallinisch. —  $Ba[Au(CN)_2]_2 + 2H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 418). Weiße Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verliert bei 100° sein Wasser. —  $Zn[Au(CN)_2]_2$  (LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 421). Schüppchen. Zersetzt sich bei 250°. —  $Cd[Au(CN)_2]_2$  (LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 420). Kleine weiße Schuppen. — Silberaurocyanid (?) (HIMLY, *A.* **42**, 162). Weißer käsiger Niederschlag. Nicht völlig löslich in Wasser. —  $Co[Au(CN)_2]_2$  (?) (LINDBOM *Bl.* [2] **29**, 421). Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser. Wird beim Erhitzen blau. ●●

●  $H[Au(CN)_4] + \frac{1}{2}H_2O$  (Auricyanwasserstoff) (HIMLY, *A.* **42**, 337). *B.* Aus Aur Kaliumauricyanid durch Silicofluorwasserstoffsäure oder aus Silberauricyanid durch Salzsäure. Farblose Blätter oder Tafeln. F: 50°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Entwickelt beim Erhitzen Cyanwasserstoff und Cyan und hinterläßt Goldearbid; dampft man die wäbr. Lösung ein oder fällt man sie mit Mercuronitrat oder Mercurioxyd, so entsteht Aurocyanid. HIMLY hat nur das Gold analytisch bestimmt und auf Grund dieser einen Analyse die Zusammensetzung  $Au(CN)_3 + 3H_2O$  angegeben; da aber seine Analyse auch für die oben angegebene Formel stimmt, so ist diese wegen der Bildungsweise und Eigenschaften der Verbindung vorzuziehen (vgl. GMEL-KRAUT, 7. Aufl., Bd. V, Abt. 2 [Heidelberg 1914], S. 287). —  $NH_4[Au(CN)_4] + H_2O$  (HIMLY, *A.* **42**, 343). Farblose Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; sehr wenig löslich in Äther. —  $K[Au(CN)_4] + \frac{1}{2}H_2O$  (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **42**, 133; HIMLY, *A.* **42**, 340; LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 416). Farblose Tafeln. Leicht löslich in heißem Wasser (L.); löslich in Alkohol (L.; vgl. H.). Verliert an der Luft 1 Mol. Wasser und wird milchweiß; der Rest des Wassers entweicht erst über 200° (L.; vgl. R.; H.). Schmilzt bei dunkler Rotglut, wird aber erst bei viel höherer Temperatur zersetzt (L.; vgl. R.; H.). Chlor und Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, wohl aber Jod (L.; vgl. R.); Chlor zersetzt in der Wärme unter Bildung von Chlorcyan (R.). Einw. von Säuren: R. Silbernitrat fällt einen käsigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag (H.); Mercuronitrat fällt einen gelblichen Niederschlag (H.), während Mercurichlorid keine Fällung hervorruft (H.; vgl. R.). — Silberauricyanid (?) (HIMLY, *A.* **42**, 341). Käsiger Niederschlag. Löslich in Ammoniak. —  $Co[Au(CN)_4]_2 + 9H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 421). Kleine, rötlichgelbe Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Wird bei 150° wasserfrei und beginnt bei 310° sich zu zersetzen. ●● — ●  $K[Au(CN)_2Cl_2] + H_2O$  (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] **3**, 213; LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 417). Fast farblose Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (B.; L.) und Alkohol (B.). Verliert im Vakuum das Wasser und zersetzt sich bei 160° (L.). —  $Sr[Au(CN)_2Cl_2]_2 + 8H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 420). Weiße Prismen. —  $Ba[Au(CN)_2Cl_2]_2 + 8H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 419). Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert im Vakuum nur die Hälfte Wasser. —  $Zn[Au(CN)_2Cl_2]_2 + 7H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 421). Weiße Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. ●● — ●  $Na[Au(CN)_2Br_2] + 2H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 418). Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° sein Wasser. —  $K[Au(CN)_2Br_2] + 3H_2O$  (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] **3**, 213; LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 417). Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). Verliert im Vakuum das Wasser und zersetzt sich bei ca. 150° (L.). —  $Ca[Au(CN)_2Br_2]_2 + 10H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 420). Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Sr[Au(CN)_2Br_2]_2 + 7$  oder  $10H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 419). Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich schon unterhalb 100°. —  $Ba[Au(CN)_2Br_2]_2 + 10H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] **29**, 418). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

Verliert sowohl im Vakuum als auch beim Erhitzen auf  $100^\circ$  nur  $\frac{1}{3}$  seines Wassers. —  $Zn[Au(CN)_2Br_2]_2 + 8H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] 29, 421). Gelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei  $100^\circ$  nur 7 Mol. Wasser, das 8. Mol. bei  $120^\circ$ . —  $Cd[Au(CN)_2Br_2]_2 + 6H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] 29, 420). Gelbbraune Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Co[Au(CN)_2Br_2]_2 + 9H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] 29, 422). Braungelbe Prismen. Schwer löslich in Wasser; leichter in Alkohol. Verliert bei  $100^\circ$  sein Wasser und fängt bei  $120^\circ$  an sich zu zersetzen. ● ● — ●  $K[Au(CN)_2I_2] + H_2O$  (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 213, 214; LINDBOM, *Bl.* [2] 29, 417; vgl. GERDY, *J. pr.* [1] 29, 181). Dunkelbraune Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. Bei  $90^\circ$  entweicht Jod (L.; vgl. B.). —  $Ca[Au(CN)_2I_2]_2 + 10H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] 29, 420). Schwarzbraune Schuppen. —  $Sr[Au(CN)_2I_2]_2 + 10H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] 29, 419). Schwarze, metallglänzende Schuppen. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $Ba[Au(CN)_2I_2]_2 + 10H_2O$  (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 214; LINDBOM, *Bl.* [2] 29, 418). Braune Schuppen. Schwer löslich in Wasser (B.). Verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur Jod und bei  $70^\circ$  Jod und Wasser (L.). —  $Co[Au(CN)_2I_2]_2 + 10H_2O$  (LINDBOM, *Bl.* [2] 29, 422). Schwarzbraune Prismen. Im Vakuum entweicht Jod. ● ●

**Tl**  $TlCN$  (LAMY, CROOKES, *J.* 1862, 185; KUHLMANN, *C. r.* 55, 610; LAMY, *C. r.* 55, 870; *A. ch.* [3] 67, 407; FROMMÜLLER, *B.* 6, 1178; vgl. CARSTANJEN, *J. pr.* [1] 102, 144). *B.* Man versetzt eine Thalliohydroxydlösung mit überschüssigem Cyanwasserstoff, fällt mit Alkohol und Äther und krystallisiert den amorphen Niederschlag aus heißem Wasser um (F.). Stark nach Cyanwasserstoff riechende Krystalle. 100 Tle. Wasser von  $28,5^\circ$  lösen 16,8 Tle.; die Lösung reagiert alkalisch und wird schon durch Kohlensäure zersetzt (F.). Verbindet sich leicht mit Schwefel unter Bildung von Thallorhodanid (F., *B.* 11, 91). Zersetzt sich in der Schmelze unter Abscheidung von Thallium. —  $Tl_2[Zn(CN)_4]$  s. S. 44 Z. 35 v. oben. —  $Tl[Ag(CN)_2]$  s. S. 48 Z. 18 v. unten. —  $Tl^I Tl^{III}(CN)_4$  (F., *B.* 11, 93). *B.* Durch Sättigen von Thallihydroxyd mit HCN. Farblose Krystalle. Krystallographisches: MOESTA, *B.* 11, 94. 100 Tle. Wasser lösen bei  $0^\circ$  9,7 Tle., bei  $12^\circ$  15,3 Tle., bei  $30^\circ$  27,3 Tle.; die Lösung reagiert neutral und zersetzt sich bei längerem Erhitzen. Wird von verdünnten Säuren leicht zersetzt. Kalilauge und Quecksilberoxyd fällen Thallihydroxyd, Kaliumjodid und Schwefelwasserstoff dagegen Thallosalze:  $TlI$  bzw.  $Tl_2S$  und  $TlCNS$ . Gibt mit Silbernitrat kein Doppelsalz, sondern nur einen Niederschlag von Silbercyanid. Schmilzt bei  $125-130^\circ$  unter stürmischer Entwicklung von Cyan.

**La**  $La(CN)_3$  (FRERICHS, SMITH, *A.* 191, 365). Gelatinöser Niederschlag.

**Pb**  $Pb(CN)_2$ . Verhalten gegen Magnesium beim Glühen: EIDMANN, *J. pr.* [2] 59, 14. —  $2Pb(CN)_2 + PbCl_2$  (THORP, *Am.* 10, 231). Unlösliches Pulver. —  $Pb(CN)_2 + 2PbO + H_2O$  (ERLENMEYER, *J. pr.* [1] 48, 358; JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 504; vgl. KUGLER, *A.* 66, 63). *B.* Bei der Behandlung von Bleiacetat mit Ammonium- oder Kaliumcyanid (E.; J.). Bei längerer Einw. von überschüssigem Cyanwasserstoff auf Bleioxyd (J.). Gelblichweißes Pulver (E.); sehr unbeständig. Unlöslich in Wasser. Bildungswärme: J.

**V**  $K_4V(CN)_6 + 3H_2O$  (PETERSEN, *B.* 36, 1911; *Z. a. Ch.* 38, 345). *B.* Durch Reduktion einer stark essigsauren Lösung von Vanadiacetat mit Kaliumamalgam, Zufügen von Kaliumcyanid und Fällen mit Alkohol. Braungelbe Krystalle; wahrscheinlich tetragonal. Sehr leicht löslich in Wasser; schwer in Alkohol. Sehr leicht oxydierbar. —  $K_3V(CN)_6$  (LOCKE, EDWARDS, *Am.* 20, 601; vgl. PETERSEN, *Z. a. Ch.* 38, 345). Rote, scheinbar rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol; die wäBr. Lösung ist unbeständig. —  $K_4V_2O_7 + 4KCN + 14H_2O$  (PETERSEN, *Z. a. Ch.* 38, 343). Weiße prismatische Krystalle.

**Cr**  $K_4Cr(CN)_6$  (Kaliumchromocyanid) (DESCAMPS, *A. ch.* [5] 24, 197; CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 31, 170). *B.* Aus einer eisgekühlten wäBr. Lösung von Chromoacetat und Kaliumcyanid bei Luftabschluß. Blaue Krystalle. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (D.). Das feste Salz und seine Lösung sind an der Luft äußerst unbeständig.

Chromicyanwasserstoff konnte nicht in festem Zustande erhalten werden (KAISER, *A. Spl.* 3, 170). — ●  $(NH_4)_3[Cr(CN)_6]$  (KAISER, *A. Spl.* 3, 170). *B.* Aus dem basischen

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

Bleichromicyanid und Ammoniumcarbonat. —  $K_3[Cr(CN)_6]$  (STRIDSBERG, *J.* 1864, 304; KAISER, *A. Spl.* 3, 163; CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 31, 165; VAN DYKE CRUSER, MILLER, *Am. Soc.* 28, 1133. Vgl.: HAIDLEN, FRESSENIUS, *A.* 43, 137; MOISSAN, *C. r.* 93, 1079; *A. ch.* [6] 4, 136; MULLER, *Bl.* [3] 29, 29). *B.* Bei längerem Digerieren wäbr. Chromisalzlösung mit Kaliumcyanid. Gelb. Monoklin prismatisch (DUFET, *C.* 1901 11, 177). 100 Tle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen 30,9 Tle. (K.). Die wäbr. Lösung ist gegen Alkalien beständig, wird jedoch bereits durch verdünnte Säure zersetzt (K.). Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 2, 76. Zersetzt sich erst bei ca. 159° (v. D. C., M.). Einw. von Kohlenoxyd beim Erhitzen unter Druck: MULLER. —  $Zn_3[Cr(CN)_6]_2$  (VAN DYKE CRUSER, MILLER, *Am. Soc.* 28, 1148; vgl. KAISER, *A. Spl.* 3, 169). Weißer, beim Trocknen blaugrau werdender Niederschlag. Färbt sich bei Zusatz konz. Säure rot (K.). —  $Cd_3[Cr(CN)_6]_2$  (VAN DYKE CRUSER, MILLER, *Am. Soc.* 28, 1136). Weißer Niederschlag. —  $Cu_3[Cr(CN)_6]_2$  (VAN DYKE CRUSER, MILLER, *Am. Soc.* 28, 1138). Orangegelber Niederschlag. —  $Cu_3[Cr(CN)_6]_2$  (KAISER, *A. Spl.* 3, 166; VAN DYKE CRUSER, MILLER, *Am. Soc.* 28, 1139). Blauer, beim Stehen grün werdender Niederschlag. —  $Ag_3[Cr(CN)_6]$  (KAISER, *A. Spl.* 3, 167; VAN DYKE CRUSER, MILLER, *Am. Soc.* 28, 1146). Voluminöser orangegelber Niederschlag. —  $Tl_3[Cr(CN)_6]$  (TH. FISCHER, BENZIAN, *Ch. Z.* 26, 50). *B.* Durch Kochen von basischem Chrombleicyanid mit einer zur vollständigen Umsetzung unzureichenden Menge Thalliosulfat. Hellgelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser. —  $TlK_2[Cr(CN)_6]$  (TH. F., B., *Ch. Z.* 26, 50). *B.* Durch Schütteln von Thalliocyanid mit einer konz. wäbr. Lösung von Thallochromicyanid und Konzentrieren im Vakuum. Hellgelbe Krystalle, isomorph dem Kaliumchromicyanid. —  $CrPb_2(OH)(CN)_6$  (KAISER, *A. Spl.* 3, 168). *B.* Durch Füllen des Kaliumchromicyanides mit einer ammoniakalischen Bleiacetatlösung. —  $[Cr(NH_3)_5(H_2O)][Cr(CN)_6] + 1H_2O$  (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 52; vgl. JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 31, 92). *B.* Durch Fällung einer wäbr. Lösung von Aquopentamminchromchlorid mit Kaliumchromicyanid. Chamoisfarbene Krystalle von augitischer Gestalt. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $[Cr(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$  (J., *J. pr.* [2] 30, 31). *B.* Aus Chromhexamminnitrat und Kaliumchromicyanid. Lange orangegelbe Nadeln. —  $Mn_3[Cr(CN)_6]_2$  (v. D. CR., MR., *Am. Soc.* 28, 1142; vgl. KAISER, *A. Spl.* 3, 170). Grünlichweißer Niederschlag, der beim Trocknen braungelb wird. Krystallinisch (K.). —  $Co_3[Cr(CN)_6]_2$  (v. D. CR., MR., *Am. Soc.* 28, 1137). Hellrosafarbiger Niederschlag; nach dem Trocknen gelbbraun. Sehr wenig löslich in Säuren. —  $[Co(NH_3)_4Cl_2]_3[Cr(CN)_6]$  (WERNER, KLEIN, *Z. a. Ch.* 14, 40). Dunkelgrün; krystallinisch. Im trocknen Zustande sehr beständig. —  $[Co(NH_3)_5(H_2O)][Cr(CN)_6] + \frac{1}{2}H_2O$  (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 52). Krystallinisch; von augitischer Gestalt. —  $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$  (BRAUN, *A.* 125, 183; PFEIFFER, HAIMANN, *A.* 346, 73). Orangefarbige Nadeln. Unlöslich in Wasser (P., H.). —  $Ni_3[Cr(CN)_6]_2$  (v. D. CR., MR., *Am. Soc.* 28, 1144; vgl. KAISER, *A. Spl.* 3, 170). Hellgrüner Niederschlag. Leicht löslich in überschüssigem Kaliumcyanid und Ammoniak (vgl. K.). — Über Mercurchromicyanid vgl.: KAISER, *A. Spl.* 3, 169; VAN DYKE CRUSER, MILLER, *Am. Soc.* 28, 1144. — Über Mercurchromicyanid vgl.: KAISER, *A. Spl.* 3, 168; VAN DYKE CRUSER, MILLER, *Am. Soc.* 28, 1151. —  $Fe_3[Cr(CN)_6]_2 + 20(?)H_2O$  (KAISER, *A. Spl.* 3, 169; VAN DYKE CRUSER, MILLER, *Am. Soc.* 28, 1141). Roter Niederschlag, der beim Trocknen dunkelgrün wird. ● ●

$K_3[CrO_4(CN)_3]$  (WIEDE, *B.* 32, 379; vgl. RIESENFELD, *B.* 41, 3540, 3548). *B.* Aus Chromtetroxydammmoniak und 3 Mol. Kaliumcyanid. Große dunkelrote Krystalle. Monoklin prismatisch (ZIRNGIEL, *B.* 32, 386). Leicht löslich in Wasser; die wäbr. Lösung ist in der Kälte längere Zeit haltbar. Explodiert durch Druck, Stoß, Reibung oder beim Erhitzen. Verdünnte Schwefelsäure setzt in der Kälte die Chromtetroxydcyanwasserstoffsäure in Freiheit, die von Äther mit violetter Farbe gelöst wird. —  $K_6[CrO_4(CN)_2(CrO_4(CN)_3)] + 5H_2O$  (RIESENFELD, *B.* 41, 3548). *B.* Aus Chromsäure, Kaliumcyanid und Hydroperoxyd in der Kälte. Rotbraune hygroskopische Krystalle. Löslich in Wasser; die wäbr. Lösung reagiert alkalisch und gibt die Reaktion der Chromtetroxydderivate und des Cyanwasserstoffes. Leitfähigkeit: R. Zersetzt sich leicht in feuchtem Zustande. —  $K_2[CrO_4(CN)_2(NH_3)] + 5H_2O$  (RIESENFELD, *B.* 41, 3545). *B.* Aus Chromsäure, Kaliumcyanid, Hydroperoxyd und Ammoniak in der Kälte. Gelbbraune hygroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Ammoniak mit brauner Farbe; die wäbr. Lösung reagiert alkalisch und gibt die Reaktionen der Chromtetroxydderivate und des Cyanwasserstoffes. Leitfähigkeit: R. Zersetzt sich langsam, auch im verschlossenen Gefäß; explodiert bei raschem Erhitzen.

$Mo_2S_3$ , 6KCN + 5H<sub>2</sub>O (v. D. HEIDE, HOFMANN, *Z. a. Ch.* 12, 288). *B.* Durch Füllen einer Lösung von Molybdänsulfid und Kaliumcyanid mit Alkohol. Grüne Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Mo_2SO(CN)_2$ , 4KCN + 4H<sub>2</sub>O (v. D. HEIDE, HOFMANN, *Z. a. Ch.* 12, 289). *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von Molybdänsulfid und Kaliumcyanid im Vakuum. Rotbraune Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $Mo_2S_4(CN)_3$ , 5KCN + 7H<sub>2</sub>O (v. D. HEIDE, HOFMANN, *Z. a. Ch.* 12, 291). *B.* Beim Stehenlassen von  $Mo_2SO(CN)_2$ , 4KCN + 4H<sub>2</sub>O in der Mutterlauge. Schwarze Tafeln.

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

$Na_4[Mo(OH)_4(CN)_4] + 12H_2O$  (ROSENHEIM, GARFUNKEL, KOHN, *Z. a. Ch.* **65**, 174). Bildung analog der der Kaliumverbindung (s. u.). Violettröt. Hygroskopisch. Verliert bei  $110^\circ$  12 Mol. Wasser. —  $K_4[Mo(OH)_4(CN)_4] + 6$  oder  $8H_2O$  (v. D. HEIDE, HOFMANN, *Z. a. Ch.* **12**, 285; ROSENHEIM, GARFUNKEL, KOHN, *Z. a. Ch.* **65**, 173. Vgl. auch: PÉCHARD, *C. r.* **118**, 804; ROSENHEIM, KOSS, *Z. a. Ch.* **49**, 155). *B.* Durch Behandeln reduzierter Molybdänverbindungen mit der entsprechenden Menge Kaliumcyanid erhält man blaue Lösungen, aus denen auf Zusatz von Kaliumhydroxyd das Salz ausfällt. Violettröte rhombische (HUTCHINSON, *Z. a. Ch.* **12**, 286) Kryställchen. Leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe; die Lösung scheidet bei längerem Stehen blaue Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung aus. Verliert bei  $110^\circ$  6 Mol. Wasser (R., G., K.). Das Molybdän ist vierwertig. —  $K_4[MoO_2(CN)_4(H_2O)(NH_2OH)] = K_4[Mo(OH)_3(ONH_2)(CN)_4]$  (v. D. HEIDE, HOFMANN, *Z. a. Ch.* **12**, 282; vgl. ROSENHEIM, GARFUNKEL, KOHN, *Z. a. Ch.* **65**, 175). *B.* Beim Erwärmen von Kaliummolybdat, Kaliumcyanid und Hydroxylamin in alkalischer Lösung. Violette monokline Krystalle. Die rote wäbr. Lösung zeigt eine charakteristische Absorption im Grün.

●  $H_4[Mo^v(CN)_8] + 6H_2O$  (ROSENHEIM, GARFUNKEL, KOHN, *Z. a. Ch.* **65**, 167). *B.* Aus dem entsprechenden Kaliumsalz durch rauchende Salzsäure. Gelbe Nadeln; zersetzt sich im Vakuum. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; die wäbr. Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur beständig. In dieser Säure und ihren Derivaten mit demselben komplementären Anion  $[Mo(CN)_8]^{4-}$  ist das Molybdän im Widerspruch mit der Formel fünfwertig. —  $K_4[Mo^v(CN)_8] + 2H_2O$  (CHILESOTTI, *G.* **34** II, 497; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **54**, 97; vgl. ROSENHEIM, KOSS, *Z. a. Ch.* **49**, 153). *B.* Durch Behandeln reduzierter Molybdänverbindungen mit überschüssigem Kaliumcyanid (vgl. ROSENHEIM, GARFUNKEL, KOHN, *Z. a. Ch.* **65**, 176). Gelbe, rhombisch bipyramidale (BUGGE, *Z. a. Ch.* **54**, 103) Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Die wäbr. Lösung ist gegen Alkalien und verdünnte Säure beständig (CH.; R.), wird aber im Sonnenlicht zersetzt (CH.). Leitfähigkeit: CH.; R. Die Wertigkeitsbestimmung mit Permanganat und ammoniakalischer Silbernitratlösung ergibt im Widerspruch mit der Formel die Anwesenheit fünfwertigen Molybdäns (R.; R., G., K., *Z. a. Ch.* **65**, 169; vgl. R., K.). —  $Cd_2[Mo^v(CN)_8] + 8H_2O$  (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **54**, 101). Hellgelbe mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser. —  $[Cd(NH_3)_2]_2[Mo^v(CN)_8] + 2H_2O$  (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **54**, 102). Gelbe Nadeln. —  $[Cu(NH_3)_2]_2[Mo^v(CN)_8] + 7H_2O$  (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **54**, 102). Dunkelgrüne Nadeln. —  $[Ag_4(NH_3)_3][Mo^v(CN)_8]$  (ROSENHEIM, GARFUNKEL, KOHN, *Z. a. Ch.* **65**, 167). Gelbe Nadeln. —  $Tl_4[Mo^v(CN)_8]$  (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* **54**, 101). Rotgelbe, monoklin prismatische (BUGGE, *Z. a. Ch.* **54**, 103) Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $Mn_2[Mo^v(CN)_8] + 8H_2O$  (ROSENHEIM, GARFUNKEL, KOHN, *Z. a. Ch.* **65**, 166, 170). Hellgelbe Blättchen. —  $[Ni(NH_3)_4]_2[Mo^v(CN)_8] + 8H_2O$  (ROSENHEIM, GARFUNKEL, KOHN, *Z. a. Ch.* **65**, 167). Graublaue Nadeln. ● ●

*Mn* ●  $Mn(NH_4)(CN)_3$  (EATON, FITTIG, *A.* **145**, 170). *B.* Bei Zusatz einer Manganacetatlösung zu einer wäbr. Ammoniumcyanidlösung. Grünlicher Niederschlag. Löslich in Ammoniumcyanidlösung. Zersetzt sich bei  $100^\circ$ . Die Salze dieses Typus haben wahrscheinlich die Zusammensetzung  $MnMe_3[Mn(CN)_6]$  (vgl. STRAUS, *Z. a. Ch.* **9**, 6). —  $MnNa(CN)_3$  (E., F., *A.* **145**, 168; DESCAMPS, *A. ch.* [5] **24**, 187). *B.* Fällt aus der wäbr. Lösung von  $Na_4[Mn(CN)_6] + 8H_2O$  als grüner Niederschlag aus. —  $MnK(CN)_3$  (E., F., *A.* **145**, 162; D., *A. ch.* [5] **24**, 180, 181, 185). Grüner Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol (D.), zersetzt sich damit. Leicht löslich in Kaliumcyanidlösung unter Komplexbildung. Nur im trocknen Zustande haltbar, läßt sich ohne Zersetzung auf  $100^\circ$  erhitzen. —  $Mn_2Ca(CN)_6$  (D., *A. ch.* [5] **24**, 190). Grüner Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol; leicht löslich in konz. Calciumcyanidlösung unter Komplexbildung. Nur in trockenem Zustande beständig. —  $Mn_2Sr(CN)_6$  (D., *A. ch.* [5] **24**, 190). Grüne Verbindung. —  $Mn_2Ba(CN)_6$  (D., *A. ch.* [5] **24**, 188). Grünes Pulver. Leicht löslich in Bariumcyanidlösung. Nur im trocknen Zustande haltbar. ● ● — ●  $Na_4[Mn(CN)_6] + 8H_2O$  (EATON, FITTIG, *A.* **145**, 167; vgl. DESCAMPS, *A. ch.* [5] **24**, 187). *B.* Aus Manganacetat und überschüssigem Natriumcyanid in der Kälte. Amethystrote Krystalle, die leicht verwittern und blau werden. Leicht löslich in kaltem Wasser zu einer klaren, schwach gelben Lösung, welche allmählich einen blaugrünen Niederschlag von  $MnNa(CN)_3$  absetzt (E., F.; D.); unlöslich in Alkohol (D.). Verliert bei  $100^\circ$  das ganze Krystallwasser. —  $K_4[Mn(CN)_6] + 3H_2O$  (E., F., *A.* **145**, 159; D., *A. ch.* [5] **24**, 179; CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **31**, 171; STRAUS, *Z. a. Ch.* **9**, 6; vgl. MÜLLER, *Bl.* [3] **29**, 27). Blaue Krystalle, die sich an der Luft leicht verändern (D.; St.). Verhält sich zu kaltem Wasser wie das entsprechende Natriumsalz (E., F.); die wäbr. Lösung wird beim Kochen oxydiert. In Kaliumcyanidlösung löslich und daraus umkrystallisierbar (E., F.). Verliert über konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf  $100^\circ$  das ganze Krystallwasser (E., F.). Zersetzt sich bei  $200^\circ$  (E., F.); elektrolytische

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

Zersetzung: v. HAYEK, *Z. a. Ch.* **39**, 241. Jod scheidet aus der wäßr. Lösung schon in der Kälte alles Mangan als dunkelbraunes Oxydhydrat ab: Trennung des Mangans vom Eisen (BEILSTEIN, JAWEIN, *B.* **12**, 1528). Einw. von Kohlenoxyd beim Erhitzen unter Druck: MULLER. —  $K_4[Mn(CN)_6] + 2KCl$  (D., *A. ch.* [5] **24**, 187, 192). Kleine blaue Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird durch Wasser rasch zersetzt. —  $Ca_2[Mn(CN)_6]$  (E., F., *A.* **145**, 173; D., *A. ch.* [5] **24**, 190, 192). Gleicht dem entsprechenden Bariumsalz. —  $Sr_2[Mn(CN)_6]$  (D., *A. ch.* [5] **24**, 189, 191). Gleicht dem entsprechenden Bariumsalz. —  $Ba_2[Mn(CN)_6] + aq$  (E., F., *A.* **145**, 171; D., *A. ch.* [5] **24**, 188). Tiefblaue Krystalle. Löslich in Wasser; darin aber langsamer zersetzlich als die entsprechenden Alkalisalze. Verliert über konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf  $100^\circ$  das ganze Krystallwasser (E., F.). ● — Manganooalkalicuprocyanide s. S. 46. —  $Mn_3[Cr(CN)_6]_2$  s. S. 51 Z. 28 v. oben. —  $Mn_2[Mo^V(CN)_8] + 8H_2O$  s. S. 52 Z. 28 v. unten.

●  $Na_3[Mn(CN)_6] + 2$  und  $4H_2O$  (EATON, FITTIG, *A.* **145**, 168). Bildung analog der des entsprechenden Kaliumsalzes. Das 2-Hydrat krystallisiert in roten Prismen, das 4-Hydrat in fast schwarzen Oktaedern. —  $K_3[Mn(CN)_6]$  (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **42**, 117; EATON, FITTIG, *A.* **145**, 164; CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **31**, 167; STRAUS, *Z. a. Ch.* **9**, 7. Vgl. auch: HAILLEN, FRESENIUS, *A.* **43**, 132; BALARD, *C. r.* **19**, 910). B. Durch Stehenlassen von festem oder gelöstem  $K_4[Mn(CN)_6] + 3H_2O$  an der Luft, rascher durch Kochen oder Eindampfen der wäßr. Lösung (R.; E., F.). Durch doppelte Umsetzung mit KCN aus einem Manganisalz in der Wärme (CH.; ST.). Braunrote, monoklin prismatische (TIETZE, *C.* **1892** II, 1082; vgl.: R.; HANDL, *J.* **1859**, 276) Krystalle. Leitfähigkeit: WALDEN, *Z. a. Ch.* **23**, 375. Die wäßr. Lösung scheidet bei längerem Kochen alles Mangan als schwarzes Hydroxyd aus (E., F.). —  $Ca_3[Mn(CN)_6]_2$  (E., F., *A.* **145**, 173). Hellrote Krystallmasse. —  $Ba_3[Mn(CN)_6]_2$  (E., F., *A.* **145**, 172). Hellrote Krystallmasse. ● ●

$Co(CN)_2 + 2H_2O$  (WÖHLER; vgl. GMEL-KRAUT, Bd. V, Abt. I, S. 283; RAMMELSBERG, *Co Ann. d. Physik* **42**, 115; **73**, 112; HAILLEN, FRESENIUS, *A.* **43**, 133; ZWENGER, *A.* **62**, 166; DESCAMPS, *A. ch.* [5] **15**, 430; *Bl.* [2] **31**, 51; PETERS, *B.* **41**, 3179). Gelbbrauner Niederschlag. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Ammoniak und Kaliumcyanidlösung. Unlöslich in Methylacetat (NAUMANN, *B.* **42**, 3790). Verliert beim Erwärmen Wasser und wird blau (Z.; RAMMELSBERG, *A.* **64**, 300; *Ann. d. Physik* **73**, 113). Oxydiert sich leicht an der Luft; Verlauf der Autooxydation: MANCHOT, *Z. a. Ch.* **27**, 397. Verhalten gegen Magnesium beim Glühen: EIDMANN, *J. pr.* [2] **59**, 14. Addition von Ammoniak: SCHIFF, BECHI, *A.* **138**, 35; PETERS, *B.* **41**, 3179. — ●  $K_4[Co(CN)_6]$  (Kaliumkobaltocyanid) (DESCAMPS, *C. r.* **67**, 331; *C. r.* **87**, 1039; *Bl.* [2] **31**, 51; *A. ch.* [5] **24**, 193; ROSENHEIM, KOPPEL, *Z. a. Ch.* **17**, 67; BROCHET, PETIT, *A. ch.* [8] **3**, 454. B. Aus Kobaltosalzen und Kaliumcyanid in der Kälte (D.; R., K.). Durch Reduktion von Kaliumkobaltocyanid mit Natriumamalgam (D.). Rote zerfließliche Krystalle (D.) oder violette Blättchen (R., K.). Leicht löslich in Wasser mit tieferer Farbe; unlöslich in Alkohol und Äther; die Lösung zerfällt beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung in Kaliumkobaltocyanid und Kaliumhydroxyd, noch rascher bei Zusatz von Kaliumcyanid (D.). Oxydiert sich an der Luft; Aufnahme von Sauerstoff: MANCHOT, HERZOG, *B.* **33**, 1742; vgl. PETERS, *Ph. Ch.* **26**, 217. Elektrolytische Zersetzung: v. HAYEK, *Z. a. Ch.* **39**, 241. —  $CoK_2[Co(CN)_6]$  (DESCAMPS, *C. r.* **67**, 332; *A. ch.* [5] **24**, 194). B. Durch Versetzen einer konz. Lösung von Kobaltonitrat oder -chlorid mit einer stark alkalischen Kaliumcyanidlösung. Grünes Pulver. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkali- und Erdalkalilösungen unter Bildung tieferer Lösungen. ● ● — Kobaltocyanid + Kaliumcuprocyanid (STRAUS, *Z. a. Ch.* **9**, 17). Entsteht in sechsseitigen Blättchen, neben denen immer blaßgelbes Kaliumkobaltocyanid vorhanden ist. —  $Co[Au(CN)_2]_2$  (?) s. S. 49 Z. 25 v. oben. —  $Co[Au(CN)_4]_2 + 9H_2O$  s. S. 49 Z. 17 v. unten. —  $Co[Au(CN)_2Br]_2 + 9H_2O$  s. S. 50 Z. 5 v. oben. —  $Co[Au(CN)_2I]_2 + 10H_2O$  s. S. 50 Z. 14 v. oben. —  $Co_3[Cr(CN)_6]_2$  s. S. 51 Z. 30 v. oben.

●  $H_3[Co_3(CN)_{11}]$  (Kobaltokobaltocyanwasserstoffsäure) (JACKSON, COMEY, *B.* **29**, 1022). Bildung, Aussehen und Eigenschaften wie bei  $KH_2[Co_3(CN)_{11}] + H_2O$  (s. u.). —  $KH_2[Co_3(CN)_{11}] + H_2O$  (J., C., *B.* **29**, 1020; *Am.* **19**, 271). B. Durch längeres Kochen einer wäßrigen Kaliumkobaltocyanidlösung mit konz. Salpetersäure als dunkelrote, gelatinöse Masse. Wird beim Trocknen im Vakuum grün, nimmt aber leicht wieder unter Rotfärbung Wasser auf. Unlöslich in kaltem Wasser; bei Behandlung mit Wasser von  $60^\circ$  geht es allmählich in eine lösliche Modifikation über. Spaltet beim Kochen mit Kalilauge langsam Kobaltihydroxyd ab und geht in Kaliumkobaltocyanid über. —  $K_2H[Co_3(CN)_{11}] + 2H_2O$  (J., C., *Am.* **19**, 274). B. Aus  $KH_2[Co_3(CN)_{11}] + H_2O$  in wäßr. Lösung durch Kaliumsalze. Hellrot. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $BaH[Co_3(CN)_{11}] + 1\frac{1}{2}H_2O$  (J., C., *B.* **29**, 1022; *Am.* **19**, 275). Lachsfarben. Fast unlöslich in Wasser. —  $ZnH[Co_3(CN)_{11}] + 3H_2O$  (J., C., *Am.* **19**, 276). Lachsfarben. Unlöslich. —  $Cu_3[Co_3(CN)_{11}]_2 + 4H_2O$  (J., C., *Am.* **19**, 276). Grünblau. Unlöslich. —  $Ag_3[Co_3(CN)_{11}]$

**Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.**

+  $H_2O$  (J., C., B. 29, 1021; Am. 19, 275). Feucht: lachsfarben; trocken: schiefergrau. Unlöslich. ●●

$[Co(NH_3)_4(H_2O)(SO_3)]CN + H_2O$  (HOFMANN, REINSCH, Z. a. Ch. 18, 391). Rotgelbe Krystalltafeln. Löslich in Wasser. —  $[Co(NH_3)_4(H_2O)(CN)]Cl_2$  (H., R., Z. a. Ch. 18, 391). Hellrotgelbes Krystallpulver.

●  $H_3[Co(CN)_6] + \frac{1}{2}H_2O$  (Kobaltcyanwasserstoff) (ZWENGER, A. 62, 157; BAYER, VILLIGER, B. 35, 1206. Vgl. auch B., V., B. 34, 2687; WAGENER, TOLLENS, B. 39, 412). B. Aus dem Blei- oder Kupferkobaltcyanid durch Schwefelwasserstoff (Z.). Farblose zerfließliche Krystalle (Z.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther (Z.). Die wäbr. Lösung reagiert stark sauer, treibt aus Carbonaten die Kohlensäure aus und löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung. Zersetzt sich weder beim Kochen mit Wasser, noch mit Salzsäure oder Königswasser, sondern nur durch Schwefelsäure; über die Zersetzung durch Salpetersäure vgl. JACKSON, COMEY, B. 29, 1020. Kobaltcyanwasserstoff bildet mit organischen Sauerstoffverbindungen verschiedener Körperklassen additionelle Produkte (Oxoniumsalze) (BAEYER, VILLIGER, B. 34, 2679, 2687, 3617, 3618). —  $H_3[Co(CN)_6] + C_6H_{11} \cdot O \cdot C_6H_{11} + 2H_2O$  (B., V., B. 34, 2688). Weißes Pulver. Wird durch Wasser sofort zersetzt. —  $(NH_4)_3[Co(CN)_6] + \frac{1}{2}H_2O$  (ZWENGER, A. 62, 168; WESELSKY, B. 2, 592). Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (Z.). —  $Na_3[Co(CN)_6] + 2H_2O$  (Z., A. 62, 167; W., B. 2, 591). Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol (Z.). Volumetrische Bestimmung: Man versetzt die wäbr. Lösung mit etwas Kaliumchromat und titriert mit normaler Silbernitratlösung, bis der weiße Niederschlag eine rote Farbe annimmt (BRAUN, Z. 1866, 283). —  $Na(NH_4)_2[Co(CN)_6]$  (W., B. 2, 593, 594). Krystallinisch. —  $K_3[Co(CN)_6]$  (Kaliumkobaltcyanid) (Z., A. 62, 162; BROCHET, PETIT, Bl. [3] 31, 744. Vgl.: HAIDLEN, FRESSENIUS, A. 43, 133; MULLER, Bl. [3] 29, 28). B. Durch Behandeln von Kobaltsalzen mit Kaliumcyanid (Z.). Durch Wechselstromelektrolyse von Kaliumcyanid an Kobalelektroden (B., P.). Monoklin prismatisch (TOPSOE, J. 1872, 164; vgl. HANDL, J. 1859, 276). D: 1,906 (BOEDECKER, J. 1860, 17). Sehr leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol (Z.). Leitfähigkeit: KISTIACOWSKY, Ph. Ch. 6, 100; WALDEN, Z. a. Ch. 23, 375; relative Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen: K., C. 1902 I, 11; Gefrierpunkts-erniedrigung: K., Ph. Ch. 6, 110. Elektrolytische Zersetzung: SCHLAGDENHAUFFEN, J. 1863, 306; von HAYEK, Z. a. Ch. 39, 241. Bildet nach längerem Kochen mit Salpetersäure das saure Kaliumsalz der Kobaltkobaltcyanwasserstoffsäure (JACKSON, COMEY, B. 29, 1020; vgl. Z.). Einw. von Kohlenoxyd beim Erhitzen unter Druck: MULLER. Einw. von Äthyljodid: GUILLEMARD, C. r. 144, 328; Bl. [4] 1, 533; A. ch. [8] 14, 396. Analytische Bestimmung durch Zersetzung mit Ammoniumchlorid im Wasserstoffstrom: ROSE, Fr. 1, 198. Volumetrische Bestimmung: BRAUN, Z. 1866, 283. —  $Ca(NH_4)[Co(CN)_6] + 10H_2O$  (WESELSKY, B. 2, 593, 594). Krystallinisch. —  $CaK[Co(CN)_6] + 9H_2O$  (W., B. 2, 593, 594). Krystallinisch. —  $Sr_3[Co(CN)_6]_2 + 20H_2O$  (W., B. 2, 591, 593). Krystallinisch. —  $Sr(NH_4)[Co(CN)_6] + 10H_2O$  (W., B. 2, 593, 594). Krystallinisch. —  $SrK[Co(CN)_6] + 9H_2O$  (W., B. 2, 593, 595). Krystallinisch. —  $Ba_3[Co(CN)_6]_2 + 20$  oder  $22H_2O$  (ZWENGER, A. 62, 169; W., B. 2, 590). Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Z.). Verwittert leicht in warmer Luft oder beim Erhitzen auf  $100^\circ$  zum 6-Hydrat (Z.). —  $Ba_3[Co(CN)_6]_2 + Ba(OH)_2$  (W., B. 2, 596). Krystallinisch. Ziemlich unbeständig. —  $Ba_3[Co(CN)_6]_2 + BaCl_2 + 16H_2O$  (W., B. 2, 596). Krystallinisch. —  $Ba(NH_4)[Co(CN)_6] + H_2O$  (W., B. 2, 593, 595). Krystallinisch. —  $BaLi[Co(CN)_6] + 15H_2O$  (W., B. 2, 593, 595). Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $BaK[Co(CN)_6] + 11H_2O$  (W., B. 2, 593, 595). Krystallinisch. —  $Zn_3[Co(CN)_6]_2 + 12H_2O$  (TH. FISCHER, CUNTZE, Ch. Z. 26, 872; vgl. MILLER, MATHEWS, Am. Soc. 22, 67). Weißes amorphes Pulver. — Zinkkobaltcyanid-Ammoniak: TH. FISCHER, CUNTZE, Ch. Z. 26, 873. —  $ZnNa[Co(CN)_6] + H_2O$  (TH. FISCHER, CUNTZE, Ch. Z. 26, 872). B. Durch Erhitzen von Zinkkobaltcyanid mit Natriumkobaltcyanid im zugeschmolzenen Rohr auf  $160^\circ$ . Kleine quadratische Tafeln. —  $ZnK[Co(CN)_6] + 3H_2O$  (TH. FISCHER, CUNTZE, Ch. Z. 26, 872). Kleine quadratische Blättchen. —  $Cd_3[Co(CN)_6]_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$  (TH. FISCHER, CUNTZE, Ch. Z. 26, 872; RAMMELSBERG; vgl. GMEL-KRAUT, Bd. V, Abt. 1, S. 574; MILLER, MATHEWS, Am. Soc. 22, 65). Weißes amorphes Pulver. Verliert im Vakuum über konz. Schwefelsäure  $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. Über die Verwendung als Niederschlagsmembran bei der Diffusion vgl. WALDEN, Ph. Ch. 10, 713. — Cadmiumkobaltcyanid-Ammoniak: TH. FISCHER, CUNTZE, Ch. Z. 26, 873. —  $Cd_3[Co(CN)_6]_2 + NH_4Cl + 4H_2O$  (TH. FISCHER, CUNTZE, Ch. Z. 26, 872). Weiße amorphe Masse. —  $CdNa[Co(CN)_6] + H_2O$  (TH. FISCHER, CUNTZE, Ch. Z. 26, 872). B. Durch Erhitzen von Cadmiumkobaltcyanid mit Natriumkobaltcyanid im zugeschmolzenen Rohr auf  $160^\circ$ . Krystallinisch. —  $CdK[Co(CN)_6]$  (TH. FISCHER, CUNTZE, Ch. Z. 26, 872). Krystallinisch. — Cuprokobaltcyanid (MILLER, MATHEWS, Am. Soc. 22, 65). Hellgelber Niederschlag. —  $Cu_3[Co(CN)_6]_2 + 7H_2O$  (ZWENGER, A. 62, 170; vgl. MILLER, MATHEWS, Am. Soc. 22, 64). Hellblauer amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Säuren. Über die Verwendung als Niederschlagsmembran bei der Diffusion vgl. WALDEN, Ph. Ch. 10, 713. —

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

$\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 + 4\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  (ZWENGER, A. 62, 171; vgl. MILLER, MATHEWS, *Am. Soc.* 22, 64). Blau. Krystallinisch. Unlöslich in Wasser. —  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (ZWENGER, A. 62, 177; vgl. MILLER, MATHEWS, *Am. Soc.* 22, 63). Weißer käsiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Säuren. Einw. von Äthyljodid: GUILLEMARD, C. r. 144, 328; *Bl.* [4] 1, 533; A. ch. [8] 14, 398. —  $\text{Ag}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] + \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (ZWENGER, A. 62, 177). Krystallinisch. Löslich in Wasser. —  $\text{Ti}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  (FRONMÜLLER, J. 1876, 317; B. 11, 92; TH. FISCHER, BENZIAN, *Ch. Z.* 26, 50). Krystallkrusten. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 3,6 Tle., bei 9,5° 5,86 Tle., bei 19,5° 10,04 Tle. (F.). —  $\text{Ti}_3\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  (TH. FISCHER, BENZIAN, *Ch. Z.* 26, 50). Tafeln. —  $\text{Y}[\text{Co}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* [2] 18, 197). —  $\text{Pb}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 + 4$  oder  $7\text{H}_2\text{O}$  (ZWENGER, A. 62, 175; SCHULER, J. 1879, 325; vgl. MILLER, MATHEWS, *Am. Soc.* 22, 64). Krystallinisch. Löslich bei 18° in 1,77 Tln. Wasser (S.). —  $\text{Pb}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (SCHULER, J. 1879, 326). Krystallnadeln. Löslich bei 18° in 16,91 Tln. Wasser. Verliert bei 200° 11 Mol. Wasser. —  $\text{Pb}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 + 3\text{Pb}(\text{OH})_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  (SCHULER, J. 1879, 325). Kleine würfelförmige Krystalle. —  $\text{Pb}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 + 6\text{PbO} + 3\text{H}_2\text{O}$  (ZWENGER, A. 62, 176). Voluminöser Niederschlag. Unlöslich in Wasser. —  $\text{Pb}(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (SCHULER, J. 1879, 326). Krystallinisch. Löslich bei 19° in 8,31 Tln. Wasser. —  $\text{PbK}[\text{Co}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (SCHULER, J. 1879, 326). Krystallinisch. Löslich bei 18° in 6,74 Tln. Wasser. —  $\text{Bi}[\text{Co}(\text{CN})_6](+5\text{H}_2\text{O})$  (MATHEWS, *Am. Soc.* 22, 274; TH. FISCHER, CUNTZE, *Ch. Z.* 26, 872; vgl. MILLER, MATHEWS, *Am. Soc.* 22, 65). Weißer krystallinischer Niederschlag. Verliert im Vakuum über konz. Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_3$  s. S. 51 Z. 31 v. oben. —  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})][\text{Co}(\text{CN})_6] + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 51; vgl. JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 31, 91). Chamoisfarbige Krystalle von augitischer Gestalt. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})][\text{Cr}(\text{CN})_6] + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  s. S. 51 Z. 33 v. unten. —  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$  (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 30, 30; PFEIFFER, HAIMANN, A. 346, 72). B. Aus Chromhexamminnitrat und Kaliumkobaltcyanid. Gelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$  s. S. 51 Z. 32 v. unten. —  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 + 12$  und  $14\text{H}_2\text{O}$  (ZWENGER, A. 62, 161, 172; vgl. MILLER, MATHEWS, *Am. Soc.* 22, 67). B. Entsteht außer durch doppelte Umsetzung auch durch Erhitzen von Kobaltcyanwasserstoff mit verdünnter Schwefelsäure. Blaßroter amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Säuren. Wird bei 220° wasserfrei. Über die Verwendung als Niederschlagsmembran bei der Diffusion vgl. WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 712. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}(\text{CN})_6]$  (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* 2, 298). Karmoisinrotes Krystallpulver. Verliert bei 100° 2 Mol. Wasser. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})][\text{Co}(\text{CN})_6](+\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$  (GIBBS, GENTH, *J. pr.* [1] 72, 154; CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 50; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 31, 89). Rote Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; zersetzt sich beim Kochen. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$  (GIBBS, GENTH, *J. pr.* [1] 72, 161; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 35, 447). Gelbbraune Krystalle (J.). Unlöslich in kaltem Wasser. —  $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (ZWENGER, A. 62, 173; RODGERS; vgl. GMEL-KRAUT, Bd. V, Abt. 1, S. 585; LIEBIG, A. 41, 291; MILLER, MATHEWS, *Am. Soc.* 22, 67). Blauer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Säuren. Benutzung zur Trennung von Kobalt und Nickel: LIEBIG. Über die Verwendung als Niederschlagsmembran bei der Diffusion vgl.: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 713. —  $\text{Ni}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 + 4\text{NH}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  (ZWENGER, A. 62, 174). Blaue Krystallschuppen. Unlöslich in Wasser. —  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})][\text{Co}(\text{CN})_6]$  (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 34, 405). Blaßgelbe Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. — Über Mercurokobaltcyanid vgl. MILLER, MATHEWS, *Am. Soc.* 22, 64. — Mercurikobaltcyanid konnte nicht erhalten werden (M., M., *Am. Soc.* 22, 64; vgl. Z. A. 62, 157). ● ●

$\text{Na}_2\text{Co}_4(\text{NO}_2)(\text{CN})_{10} + 11\text{H}_2\text{O}$  (?) (ROSENHEIM, KOPPEL, *Z. a. Ch.* 17, 65). B. Durch Versetzen einer konz. Lösung von Natriumkobaltitetranitrit mit festem Natriumcyanid in der Kälte. Braungraue Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Explodiert beim Erhitzen. —  $\text{K}_4\text{Co}_2(\text{NO}_2)(\text{CN})_9 + 3\text{H}_2\text{O}$  (R., K., *Z. a. Ch.* 17, 67; vgl. BRAUN, *J. pr.* 91, 107). B. Fällt beim Einleiten von salpetriger Säure in eine gekühlte Lösung von Kaliumkobaltcyanid als tiefrotes Öl aus, das schnell krystallinisch wird. In festem Zustande recht beständig. Sehr leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung zersetzt sich leicht. —  $\text{Ag}_5\text{Co}_2(\text{NO}_2)(\text{CN})_{10} + aq$  (ROSENHEIM, KOPPEL, *Z. a. Ch.* 17, 68). Karminrotes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser. a)  $\text{Ag}_5\text{Co}_2(\text{NO}_2)(\text{CN})_{10} + 6\text{H}_2\text{O}$ . b)  $\text{Ag}_5\text{Co}_2(\text{NO}_2)(\text{CN})_{10} + 21\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Ni}(\text{CN})_2(+aq)$  (WÖHLER; vgl. GMEL-KRAUT, Bd. V, Abt. 1, S. 113; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 42, 115; 73, 111. Vgl.: HAIDLEN, FRESSENIUS, A. 43, 133; BERNOUILLI, GRETHER, *Ch. Z.* 25, 436). Unlöslich in Methylacetat (NAUMANN, B. 42, 3790). Bildungswärme: VARET, C. r. 122, 1123. Zersetzt sich beim Erhitzen (R., A. 64, 300; *Ann. d. Physik* 73, 111). Verhalten gegen Magnesium beim Glühen: EIDMANN, *J. pr.* [2] 59, 14. Einw. von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ : GUILLEMARD, C. r. 144, 327; *Bl.* [4] 1, 532; A. ch. [8] 14, 378. —  $\text{Ni}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (HOFMANN, HÖCHTLEN, B. 36, 1149). Bläuliche, treppenartig angeordnete Krystalle. —  $\text{Ni}(\text{CN})_2 + \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (BERNOUILLI, GRETHER, *Ch. Z.* 25, 436; vgl. SCHIFF, BECHT, A. 138, 34). Violettblaue Nadeln. Gibt beim Erhitzen auf 250° wasserfreies Nickelcyanid. — ● Na

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

$[Ni(CN)_4] + 3H_2O$  (WÖHLER; RAMMELSBERG; vgl. GMEL-KRAUT, Bd. V, Abt. 1, S. 141). Bildungswärme: VARET, *C. r.* 122, 1124. Analytische Bestimmung durch Zersetzung mit Silbernitrat in der Hitze: ROSE, *Fr. i.* 200. —  $K_2[Ni(CN)_4] + \frac{1}{2}$  und  $1H_2O$  (WÖHLER, RAMMELSBERG; vgl. GMEL-KRAUT, Bd. V, Abt. 1, S. 135; R., *Berzelius' Jahresberichte* 18, 163; HAIDLEN, FRESenius, *A.* 43, 133; BALARD, *C. r.* 19, 910; BROCHET, PETIT, *A. ch.* [8] 3, 452). Orangefelbe Krystalle. Monoklin prismatisch (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 90, 35). D<sub>11</sub>: 1,875; D<sub>20</sub>: 1,871 (CLARKE, *J.* 1877, 43). Bildungswärme: VARET, *C. r.* 122, 1124. Diffusionsvermögen: RÜDORFF, *B.* 21, 10, 3048. Leitfähigkeit: KISTIAKOWSKY, *Ph. Ch.* 6, 100; WALDEN, *Z. a. Ch.* 23, 375; Gefrierpunktniedrigung: K., *Ph. Ch.* 6, 110. Elektrolytische Zersetzung: MERRICK, *J.* 1871, 307; v. HAYEK, *Z. a. Ch.* 39, 241. Zur cyanometrischen Bestimmung von Nickelsalzen vgl. BREARLY, JERVIS, *Chem. N.* 78, 177. —  $K_2[Ni(CN)_4]$ ,  $K[Cu(CN)_2] + \frac{1}{2}H_2O$  (STRAUS, *Z. a. Ch.* 9, 16). Sechsstellige Tafeln. —  $Ca[Ni(CN)_4]$  (WÖHLER; vgl. GMEL-KRAUT, Bd. V, Abt. 1, S. 144). —  $Sr[Ni(CN)_4] + aq$ . Monoklin prismatisch (HANDL, *J.* 1859, 273). Bildungswärme: VARET, *C. r.* 122, 1124. —  $Ba[Ni(CN)_4] + 3H_2O$  (BERZELIUS; vgl. GMEL-KRAUT, Bd. V, Abt. 1, S. 142; WESELSKY, *B.* 2, 590). Die Krystalle besitzen die Farbe des Kaliumdichromats (W.). Monoklin prismatisch (HANDL, *J.* 1859, 273). Bildungswärme: VARET, *C. r.* 122, 1124. ● ● —  $Ni_3[Cr(CN)_6]_2$  s. S. 51, Z. 29 v. unten. —  $[Ni(NH_3)_6]_2[Mo^V(CN)_6] + 8H_2O$  s. S. 52 Z. 27 v. unten. —  $Ni_3[Co(CN)_6]_2 + 12H_2O$  s. S. 55 Z. 28 v. unten. —  $Ni_3[Co(CN)_6]_2 + 4NH_3 + 7H_2O$  s. S. 55 Z. 24 v. unten.

**Ru** ●  $H_4[Ru(CN)_6]$  (CLAUS, *J.* 1855, 446). *B.* Beim Behandeln der entsprechenden Kaliumsalzlösung mit Salzsäure und Äther. Perlmutterglänzende Krystallblättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit stark saurer Reaktion. —  $K_4[Ru(CN)_6] + 3H_2O$  (CLAUS, *J.* 1855, 446; HOWE, *Am. Soc.* 18, 981, 986; vgl. BRIZARD, *B.* [3] 13, 1093). Farblose, monoklin prismatische (DUFET, *C. r.* 120, 378) Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (C.). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure unter Entwicklung von Cyanwasserstoff einen tiefviolettblauen Niederschlag (C.). Die wäßr. Lösung wird beim Einleiten von Chlorgas braungelb, ohne daß sich bisher daraus eine krystallisierte Verbindung hat gewinnen lassen. —  $Sr_4[Ru(CN)_6] + 15H_2O$  (HOWE, CAMPBELL, *Am. Soc.* 20, 29). Strohgelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba_2[Ru(CN)_6] + 6H_2O$  (HOWE, *Am. Soc.* 18, 984, 986). Blaßgelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 100° 5½ Mol. Wasser. —  $BaK_2[Ru(CN)_6] + 3H_2O$  (HOWE, CAMPBELL, *Am. Soc.* 20, 30). Rhomboeder. Löslich in Wasser. —  $BaCs_2[Ru(CN)_6] + 3H_2O$  (HOWE, CAMPBELL, *Am. Soc.* 20, 31). Gelblich-weiße bis farblose Krystalle. ● ●

**Rh**  $Rh(CN)_3$  (MARTIUS, *A.* 117, 373). *B.* Beim Kochen von Kaliumrhodiumcyanid mit starker Essigsäure. Karminrotes Pulver. Löslich in Kaliumcyanidlösung. —  $K_3[Rh(CN)_6]$  (CLAUS, *J.* 1855, 445; MARTIUS, *A.* 117, 373; LEIDÉ, *C. r.* 130, 89). *B.* Durch Zusammenschmelzen von Ammoniumrhodiumchlorid mit Kaliumcyanid (CLAUS, *A.* 117, 373), durch Glühen von metallischem Rhodium mit Kaliumferrocyanid (M.) oder durch Umsetzung von Rhodiumsesquioxyd mit Cyanwasserstoff und Kalilauge (L.). Hellgelbe, monoklin prismatische (DUFET, *C. r.* 130, 89; C. 1901 II, 177; vgl. M.) Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird mit Essigsäure in verdünnter Lösung schwach rosenschwarz (C.) und gibt in konz. Lösung einen Niederschlag von  $Rh(CN)_3$  (Unterschied vom entsprechenden Iridiumsalz) (M.). —  $[Rh(NH_3)_5(H_2O)][Co(CN)_6]$  s. S. 55 Z. 22 v. unten.

**Pd**  $Pd(CN)_2$  (BERZELIUS, *Ann. d. Physik* 13, 461; RÖSSLER, *Z.* 1866, 176; FRENKEL, *Z. a. Ch.* 1, 224; vgl. FEHLING, *A.* 39, 120). Weißer flockiger Niederschlag (FRENKEL). Unlöslich in Wasser und Säuren; löslich in Ammoniak, Blausäure und Kaliumcyanidlösung, ohne sich hieraus als freie komplexe Säure abscheiden zu lassen (R.; FRENKEL, *Z. a. Ch.* 1, 223). Bildungs- und Neutralisationswärme: JOANNIS, *C. r.* 95, 296. Trennung des Palladiums vom Platin: beim Versetzen einer Palladosalzlösung mit Quecksilbercyanid (B.) oder bei längerem Kochen einer verdünnten Kaliumpalladocyanidlösung mit überschüssiger Salzsäure (FRENKEL) fällt  $Pd(CN)_2$  vollständig aus. —  $[Pd(NH_3)_2(CN)_2]$  (FEHLING, *A.* 39, 119; vgl. RÖSSLER, *Z.* 1866, 177, 179). Krystallnadeln. Löslich in Ammoniak. — ● Ammoniumpalladocyanid (CROFT, *J.* 1867, 332; vgl. RÖSSLER, *Z.* 1866, 179). Weißes Krystallpulver. Löslich in heißem Wasser. —  $Na_2[Pd(CN)_4] + 1$  und  $3H_2O$  (RÖSSLER, *Z.* 1866, 178). —  $K_2[Pd(CN)_4] + 1$  und  $3H_2O$  (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 42, 137; *A.* 28, 217; RÖSSLER, *Z.* 1866, 178). Bildung am einfachsten durch Auflösen von schwammigem Palladium in Kaliumcyanidlösung (RÖSSLER). Das Trihydrat verwittert leicht zum Monohydrat. Leitfähigkeit: BELLUCCI, *G.* 35 I, 353. Schwefelwasserstoff und Ammoniumsulfid fallen so gleich schwarzes Palladosulfid: Unterschied des Palladiums vom Platin (BÉCHAMP, *J. pr.* [1] 60, 64; RÖSSLER). Metallisches Zink scheidet aus der Lösung metallisches Palladium aus

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

(RÖSSLER). Über Versuche, die freie komplexe Säure zu gewinnen vgl.: RÖSSLER; FRENKEL, *Z. a. Ch.* 1, 223. —  $\text{Mg}[\text{Pd}(\text{CN})_4] + 4\text{H}_2\text{O}$  (RÖSSLER, *Z.* 1866, 179). Seidenglänzende Krystallnadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ca}[\text{Pd}(\text{CN})_4] + 4\text{H}_2\text{O}$  (RÖSSLER, *Z.* 1866, 179). Farblose Nadelbüschel. —  $\text{Ba}[\text{Pd}(\text{CN})_4] + 4\text{H}_2\text{O}$  (RÖSSLER, *Z.* 1866, 179). Monoklin prismatisch (R.; KEFERSTEIN, *Ann. d. Physik* 99, 282). —  $\text{Cu}[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  (RÖSSLER, *Z.* 1866, 178). Himmelblauer Niederschlag. —  $\text{Ag}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  (RÖSSLER, *Z.* 1866, 177, 178). Weißer Niederschlag. —  $\text{Pb}[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  (RÖSSLER, *Z.* 1866, 178). Weißer Niederschlag. —  $\text{Hg}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$  (RÖSSLER, *Z.* 1866, 178). Weißer Niederschlag. ● ●

●  $\text{H}_4[\text{Os}(\text{CN})_6]$  (MARTIUS, *A.* 117, 361; vgl. CLAUS, *J.* 1855, 446). Farblose Säulen. Leicht **Os** löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. —  $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (MARTIUS, *A.* 117, 363; vgl. CLAUS, *J.* 1855, 446; *J.* 1861, 328). Gelbe (vgl. CLAUS) monoklin prismatische (DUFET, *C. r.* 120, 378; vgl. MARTIUS) Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser; unlöslich in Alkohol. Wird durch Chlor vollständig zerlegt, ohne eine dem roten Blutlaugensalz entsprechende Verbindung zu liefern. —  $\text{Ba}_2[\text{Os}(\text{CN})_6] + 6\text{H}_2\text{O}$  (MARTIUS, *A.* 117, 366). Rotgelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser. Verliert bei ca. 60° alles Wasser. —  $\text{BaK}_2[\text{Os}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (MARTIUS, *A.* 117, 367). Hellgelbe Rhomboeder. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser. Verliert bei 100° alles Wasser. —  $\text{Fe}^{II}[\text{Os}(\text{CN})_6]$  (MARTIUS, *A.* 117, 368). Blauer Niederschlag. —  $\text{Fe}^{III}[\text{Os}(\text{CN})_6]_3 + x\text{H}_2\text{O}$  (MARTIUS, *A.* 117, 368). Violetter Niederschlag, der beim Trocknen dunkeltombakfarben wird. ● ●

●  $\text{H}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$  (MARTIUS, *A.* 117, 369; vgl. DÖBEREINER, *A.* 17, 253). Weiße Krystall- **Ir** krusten. Leicht löslich in Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. Wird bei 300° dunkelgrün unter Entwicklung von Blausäure. —  $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$  (WÖHLER, BOOTH, *Ann. d. Physik* 31, 161; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 42, 140; CLAUS, *J.* 1855, 445; MARTIUS, *A.* 117, 370; RIMBACH, KORTEN, *Z. a. Ch.* 52, 411). *B.* Durch Zusammenschmelzen von Ammoniumiridiumchlorid mit Kaliumcyanid (MARTIUS). Farblose hexagonale (FOCK, *Z. a. Ch.* 52, 411; vgl. W., B.; C.; M.) Krystalle. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (C.). Leitfähigkeit: R., K. Sehr beständig gegen Säuren und Königswasser; wird selbst beim Glühen im Chlorwasserstoff- oder Chlorstrom nur teilweise zerlegt (C.; M.). —  $\text{Sr}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  (BIRNBAUM, *A.* 133, 164). Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol. Verliert bei 100° das ganze Krystallwasser. —  $\text{Ba}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2 + 18\text{H}_2\text{O}$  (MARTIUS, *A.* 117, 371; RIMBACH, KORTEN, *Z. a. Ch.* 52, 411). Monoklin (FOCK, *Z. a. Ch.* 52, 412; vgl. M.). Leichter löslich in Wasser als das entsprechende Platinsalz: Trennung des Platins vom Iridium (M.). Unlöslich in Alkohol (M.). Leitfähigkeit: R., K. Verwittert an der Luft zu einem weißen Pulver, welches 6 Mol. Wasser enthält (M.). R., K. geben die Formel ohne Wassergehalt an. —  $\text{Cu}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]_2 + 6\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (RIMBACH, KORTEN, *Z. a. Ch.* 52, 413). Blaue Krystalle. Leitfähigkeit: R., K. —  $\text{Ag}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6] + 2\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (RIMBACH, KORTEN, *Z. a. Ch.* 52, 414). Farblose Krystalle. Zersetzt sich am Licht. ● ●

$\text{Pt}(\text{CN})_2$  (DÖBEREINER, *A.* 17, 252; KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* [1] 37, 468; QUADRAT, **Pt** *A.* 63, 186; SCHAFARIK, *J. pr.* [1] 66, 418; RÖSSLER, *Z.* 1866, 177; vgl. WILM, *B.* 19, 962). **Plato** *B.* Durch Erhitzen von Ammonium- (SCHA.), Kalium- (K., SCHN.) oder Mercurio-platocyanid (D.; Q.). Durch Erwärmen von Kaliumplatocyanid mit konz. Schwefelsäure (K., SCHN.). Durch Fällen einer neutralen Platochloridlösung mit Mercuricyanid (R.). Schwefelgelbes Pulver. Das frisch gefällte Cyanid ist löslich in Ammoniak und Ammoniumcyanid (K., SCHN.), leicht löslich in Blausäure (R.). Das erhitzte Cyanid ist unlöslich in Wasser, Ammoniak, Alkalien und Säuren (D.; K., SCHN.). —  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_2]$  (BUCKTON, *A.* 78, 337). Blaßgelbe Nadeln. Löslich in Wasser und Ammoniak.

●  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  (Platocyanwasserstoff) (DÖBEREINER, *A.* 17, 252; QUADRAT, **Pt** *A.* 63, 188; FRISWELL, GREENAWAY, *B.* 10, 1859; BAeyer, VILLIGER, *B.* 35, 1206; vgl. WESELSKY, *J. pr.* [1] 69, 284). Metallglänzende hygroskopische Krystalle. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (D.; Q.). Optisches Verhalten: HÄIDINGER, *A. ch.* [3] 42, 254. Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 2, 74. Zerfällt oberhalb 100° in Cyanwasserstoff und Platocyanid (D.; vgl. Q.; W.). Die alkoh. Lösung hinterläßt beim Erhitzen mit wenig Salpetersäure auf einer Glasfläche einen schönen Platinspiegel (D.; Q.). —  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$  (WESELSKY, *J. pr.* [1] 69, 284). Zinnoberrote, blau schillernde Prismen. Zerfällt oberhalb 140° in Blausäure und Platocyanid. —  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$  (v. THANN, *A.* 107, 315; GRALLICH, *J.* 1858, 235; FREUND, *B.* 21, 937; BAYER, VILLIGER, *B.* 35, 1204). *B.* Man leitet Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Platocyanwasserstoffsäure

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

(v. T.). Morgenrote rhombische (G.) Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol (G.). Zerfällt mit Wasser in die freie Komplexsäure und Alkohol (G.) und geht mit Ammoniak in Ammoniumplatocyanid über (v. T., A. 107, 320, 323; G.; F.). —  $(NH_4)_2[Pt(CN)_4] + 1$  und  $2H_2O$  (KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* [1] 37, 469; QUADRAT, A. 70, 306; SCHAFARIK, *J. pr.* [1] 66, 394; v. THANN, A. 107, 321. Vgl.: QUADRAT, A. 63, 171; WESELSKY, *J. pr.* [1] 69, 281; SCHWARZENBACH, *J.* 1862, 219). Farblose oder hellgelbe Krystalle mit blauem Flächenschiller. Optische Eigenschaften: HAIDINGER, A. ch. [3] 42, 254; SCHORAS, B. 3, 15. Spektroskopische Untersuchung der Fluorescenz: LEVY, *Soc.* 93, 1460. —  $(NH_3 \cdot OH)[Pt(CN)_4] + 3\frac{1}{2}H_2O$  (SCHOLZ, M. 1, 906). Gelbe Prismen. —  $(NH_3 \cdot OH)_2[Pt(CN)_4] + 2H_2O$  (SCHOLZ, M. 1, 900; LEVY, SISSON, *Soc.* 89, 127). Rote zerfließliche Krystalle. Verliert bei  $55^\circ$  (SCHOLZ) alles Krystallwasser und färbt sich gelb. —  $(H_2N \cdot NH_2)[Pt(CN)_4] + 3H_2O$  (LEVY, SISSON, *Soc.* 89, 125). Hellgelbe Krystalle. Beim freiwilligen Verdunsten der wäßr. Lösung entsteht zunächst ein rotes unbeständiges Hydrat (mit  $4H_2O$  ?), das an der trocknen Luft oder beim Überleiten von trockenem Stickstoff in das gelbe Trihydrat übergeht. —  $Li_2[Pt(CN)_4] + 5H_2O$  (REYNOLDS, C. 1909 II, 592). Grasgrüne Krystalle. Spektroskopische Untersuchung: LEVY, *Soc.* 93, 1460. Fluoresciert unter der Einw. von Radium blaßrot (SODDY, *Z. Kr.* 42, 320). Ist triboluminescent (GERNEZ, C. r. 140, 1338). Andere optische Eigenschaften: HAIDINGER, A. ch. [3] 42, 252; vgl. SCHORAS, B. 3, 15. —  $Li(NH_3 \cdot OH)[Pt(CN)_4] + 3H_2O$  (SCHOLZ, M. 1, 907). Purpurrote Prismen. Hygroskopisch. Wird bei  $120^\circ$  ohne Zersetzung schwefelgelb. —  $Na_2[Pt(CN)_4] + 3H_2O$  (QUADRAT, A. 70, 302; SCHAFARIK, *J. pr.* [1] 66, 393; WILM, Z. a. Ch. 4, 298; SCHERTEL, B. 29, 205; vgl. QUADRAT, A. 63, 170). Farblose, monoklin prismatische (Q.) Krystalle ohne Flächenschiller (W.). Löslich in Wasser und Alkohol (Q.). Spektroskopische Untersuchung: LEVY, *Soc.* 93, 1460. Fluoresciert unter der Einw. von Radium citronengelb (SODDY, *Z. Kr.* 42, 320). Ist triboluminescent (GERNEZ, C. r. 140, 1338). Verliert bei  $120^\circ$  bis  $125^\circ$  alles Wasser (W.; vgl. Q.). Liefert mit Chlor keine kupferrote Verbindung wie Kaliumplatocyanid (W.; vgl. B. 19, 959). —  $K_2[Pt(CN)_4] + 3H_2O$  (Salz von GMELIN) (MEILLET, *Journ. Pharm. et Chim.* [2] 3, 444; KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* [1] 37, 461; QUADRAT, A. 63, 165, 191; A. 70, 302; SCHAFARIK, *J. pr.* [1] 66, 389; KNOP, C. 1859, 18; MARTIUS, A. 117, 374; DEVILLE, DEBRAY, C. r. 82, 241; WILM, B. 19, 952, 955, 958; SCHERTEL, B. 29, 204; BROCHET, PETIT, C. r. 138, 1096; Bl. [3] 31, 738; A. ch. [8] 3, 460, 479. Vgl.: KNOP, A. 43, 112; QUADRAT, A. 63, 167; A. 70, 300; WILM, B. 21, 1450 Anm.; MYLIUS, FÖRSTER, B. 24, 2431; BUXHOEVDEN, TAMMANN, Z. a. Ch. 15, 320; MÜLLER, Bl. [3] 29, 29). B. Bei der Elektrolyse einer Lösung von Kaliumcyanid im Wechselstrom an Platinelektroden (BROCHET, PETIT, Bl. [3] 31, 740; A. ch. [8] 3, 464). Hellgelbe, rhombisch bipyramidale (POCHETTINO, R. A. L. [5] 14 I, 506) Krystalle.  $D^{13}$ : 2,5241;  $D^{16}$ : 2,4548 (CLARKE, J. 1877, 43). Fluorescenz: BÖTTGER, *Ann. d. Physik* 95, 176; 97, 333; STOKES, *Ann. d. Physik* 96, 541; vgl. WILM, B. 19, 955. Ist triboluminescent (GERNEZ, C. r. 140, 1338). Weiteres optisches Verhalten: HAIDINGER, *Ann. d. Physik* 70, 576; 71, 325; A. ch. [3] 42, 253; BORISSOW, C. 1906 I, 1316; LEVY, *Soc.* 93, 1460. Einw. des galvanischen Stromes: WILM, B. 19, 956; B. 21, 1445. Addition von Ammoniak: PETERS, B. 41, 3184. Einw. von Mineralsäuren: KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* [1] 37, 462; WESELSKY, *J. pr.* [1] 69, 280; HADOW, *Soc.* 13, 108; WILM, B. 19, 960; B. 21, 1434. Liefert mit Halogenen kupferrote Plato-plati-Salze (KNOP, A. 43, 112; KNOP, SCHNEIDERMAN; HADOW; WILM, B. 19, 960). Einw. von Wasserstoffperoxyd: WILM, B. 21, 1440. Einw. von Kohlenoxyd bei  $70^\circ$  und  $130^\circ$ : MÜLLER, Bl. [3] 29, 29; vgl. MYLIUS, FÖRSTER, B. 24, 2431. Einw. organischer Basen: SCHWARZENBACH, J. 1857, 602. Einw. von Chinaalkaloiden: VAN DER BURG, *Fr.* 4, 296. Empfindliches Reagens auf Natron: WILM, B. 19, 954; B. 21, 1440 Anm. —  $KLi[Pt(CN)_4] + 3H_2O$  (?). Existiert in verschiedenen Modifikationen (KÖNIG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 19, 497; BAUMHAUER, Z. Kr. 44, 24 Anm.; 47, 13). Die orangerote stabile Modifikation bildet rhombisch bipyramidale Säulen, bei deren Betupfen mit Wasser vielfach weniger stabile hellgelbliche Krystalle entstehen (B.). Bestimmung der Brechungsexponenten: B. Interferenzbestimmung: K. Die rhombischen Krystalle zeigen bei der Bestrahlung mit Radium- oder Röntgenstrahlen gelbgrüne Luminescenz: POCHETTINO, R. A. L. [5] 14 I, 506. Der Wassergehalt ist noch nicht definitiv bestimmt. —  $KNa[Pt(CN)_4] + 3H_2O$  (MARTIUS, A. 117, 375; WILM, B. 19, 953, 957; SCHERTEL, B. 29, 205). Orangefarbige, monoklin prismatische (M.; POCHETTINO, R. A. L. [5] 14 I, 507; BAUMHAUER, Z. Kr. 44, 41) Krystalle. Optisches Verhalten der Krystalle: B. Fluoresciert zeisiggrün (M.). Zeigt bei der Bestrahlung mit Radium- oder Röntgenstrahlen grüne Luminescenz (P.). Verliert bei  $120^\circ$  alles Wasser (W.). — Rubidiumplatocyanid: Grünlichgelbe monokline Prismen (DITSCHINEY, J. 1865, 293). Spektroskopische Untersuchung: LEVY, *Soc.* 93, 1460. —  $RbLi[Pt(CN)_4] + 3H_2O$  (?) existiert in einer sehr stabilen, intensiv gelben, rhombisch bipyramidalen, ferner in einer hellgelben, sich optisch dem monoklinen System nähernden und einer labilen, farblosen Modifikation; die Modifikationen dürften chemisch gleich zusammengesetzt sein und sich auch nicht durch verschiedenen Krystallwassergehalt unterscheiden (BAUMHAUER, Z. Kr. 47, 17). Bestimmung

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

der Brechungsexponenten: B. Spektroskopische Untersuchung: LEVY, *Soc.* **93**, 1460. — Caesiumplatocyanid. Spektroskopische Untersuchung: LEVY, *Soc.* **93**, 1460. —  $\text{Be}[\text{Pt}(\text{CN})_4] + \text{aq}$  (TOCZYNSKI, *Z.* **1871**, 276). Gelbe, auch rote oder grüne Krystalle. —  $\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] + \text{aq}$  (QUADRAT, *A.* **63**, 190; *A.* **70**, 305; SCHAFARIK, *J. pr.* [1] **66**, 408; WESELSKY, *J. pr.* [1] **69**, 286; WERTHER, *J. pr.* [1] **70**, 187; BUXHOEVDEN, TAMMANN, *Z. a. Ch.* **15**, 320. Vgl.: QUADRAT, *A.* **63**, 175; HADOW, *Soc.* **13**, 107). Löslichkeit in Wasser: B., T., *Z. a. Ch.* **15**, 319; TAMMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **63**, 20. Die wäßr. Lösung ist fast farblos (vgl. auch GOTTLIEB, *Ann. d. Physik* **68**, 303; HAIDINGER, *Ann. d. Physik* **71**, 332). —  $\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 7\text{H}_2\text{O}$  (Q.; SCHAFARIK; WERTHER; B., T.): Metallglänzende, rote, tetragonale (v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 620; POCHETTINO, *R. A. L.* [5] **14** I, 506; vgl. SPRINGER, *A.* **63**, 176; SCHAFARIK) Krystalle. Löslich in 3.4 Thn. Wasser von  $16^\circ$  (Q., *A.* **63**, 176). Optisches Verhalten der Krystalle und ihrer wäßr. Lösung: HAIDINGER, *Ann. d. Physik* **68**, 302; **70**, 575; **71**, 328; *A. ch.* [3] **42**, 252; SCHORAS, *B.* **3**, 13; KUNDT, *Ann. d. Physik* **143**, 267; LEVY, *Soc.* **93**, 1460; vgl. BAUMHAUER, *Z. Kr.* **44**, 44. Fluorescenz: STOKES, *Ann. d. Physik* **96**, 541; GREISS, *Ann. d. Physik* **106**, 645; WERTHER, *J. pr.* [1] **76**, 187; LEVY, *Soc.* **93**, 1459. Zeigt bei der Bestrahlung durch Radium- oder Röntgenstrahlen scharlachrote Luminescenz (POCHETTINO). Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* **140**, 1338). Wärmeleitfähigkeit: v. LANG, *Ann. d. Physik* **135**, 34. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* **1**, 536. —  $\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$  (SCHAFARIK; WESELSKY; WERTHER; B., T.; vgl. HAIDINGER, *Ann. d. Physik* **71**, 332). Gelbe Krystalle mit blauem Flächenschiller (vgl. WERTHER). Fluorescenz: LEVY, *Soc.* **93**, 1459. —  $\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 4\text{H}_2\text{O}$  (B., T.). Hellgrün. —  $\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 2\text{H}_2\text{O}$  (SCHAFARIK; WERTHER; B., T.; vgl. BAUMHAUER, *Z. Kr.* **43**, 367). Weiße asbestartige Nadeln. Optische Eigenschaften: B., *Z. Kr.* **43**, 367. Fluorescenz: LEVY, *Soc.* **93**, 1459. —  $\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  (WESELSKY; WERTHER; B., T.). Orangegelb. Fluorescenz: LEVY, *Soc.* **93**, 1459. —  $\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] + \text{H.O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + 5\text{H}_2\text{O}$  (REUTER, *C.* **1899** II, 178). Helle monokline Nadeln. —  $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Kirschrote, rhombisch bipyramidale Krystalle (DITSCHNEIDER, *J.* **1865**, 293). —  $\text{MgK}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (HADOW, *Soc.* **13**, 108; RICHARD, BERTRAND, *Bl.* [2] **34**, 630; BUXHOEVDEN, TAMMANN, *Z. a. Ch.* **15**, 320). Rotgelbe Krystalle mit blauem Flächenschiller (vgl. R., B.). Triklin [pseudo-hexagonal] (R., B.). Verliert bei  $100^\circ$  5 Mol. Wasser, bei höherer Temperatur den Rest (H.). —  $\text{Mg}_2\text{Be}[\text{Pt}(\text{CN})_4]_3 + 16\text{H}_2\text{O}$  (TOCZYNSKI, *Z.* **1871**, 277). Farblose Krystalle. —  $\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] + \text{Mg}[\text{Pd}(\text{CN})_4] + 14\text{H}_2\text{O}$  (RÖSSLER, *Z.* **1866**, 180). Orangerote Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit. Wird beim Erhitzen smaragdgrün, dann weiß und zuletzt bei  $200^\circ$  citronengelb und wasserfrei. —  $\text{Ca}[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$  (QUADRAT, *A.* **70**, 303; SCHAFARIK, *J. pr.* [1] **66**, 406; vgl. QUADRAT, *A.* **63**, 174; BAUMHAUER, *Z. Kr.* **43**, 359). Gelbe rhombische (POCHETTINO, *R. A. L.* [5] **14** I, 507; B., *Z. Kr.* **43**, 357) Krystalle. Löslich in Wasser (Q.). Optisches Verhalten der wäßr. Lösung: SCHORAS, *B.* **3**, 13. Doppelbrechung und Dispersion: B., *Z. Kr.* **44**, 28. Spektroskopische Untersuchung: LEVY, *Soc.* **93**, 1460. Fluorescenz der verschiedenen Hydratationsstufen: L., *Soc.* **93**, 1458. Zeigt bei der Bestrahlung mit Radium- oder Röntgenstrahlen grüne Luminescenz (POCHETTINO). Über eine labile orangefarbige Modifikation vgl. SCHAFARIK; B., *Z. Kr.* **43**, 359. — Calciumammoniumplatocyanid (MARTIUS, *A.* **117**, 376). Tiefgelb. — Calciumkaliumplatocyanid (MARTIUS, *A.* **117**, 376). Tiefgelb. —  $\text{Sr}[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 5\text{H}_2\text{O}$  (SCHAFARIK, *J. pr.* [1] **66**, 402; vgl. QUADRAT, *A.* **63**, 178; BAUMHAUER, *Z. Kr.* **43**, 361). Meist trübe, monoklin prismatische (B., *Z. Kr.* **43**, 360) Krystalle. Spektroskopische Untersuchung: LEVY, *Soc.* **93**, 1460. Fluorescenz der verschiedenen Hydratationsstufen: L., *Soc.* **93**, 1458. Über eine labile gelbe Modifikation vgl. S.; B. — Strontiumkaliumplatocyanid (MARTIUS, *A.* **117**, 375). Gelbe monokline Krystalle mit blauem Flächenschiller. —  $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 4\text{H}_2\text{O}$  (QUADRAT, *A.* **70**, 304; SCHAFARIK, *J. pr.* [1] **66**, 398; WESELSKY, *J. pr.* [1] **69**, 277; SCHERTEL, *B.* **29**, 205; BERGSOE, *Z. a. Ch.* **19**, 319; BROCHET, PETIT, *C. r.* **138**, 1097; *Bl.* [3] **31**, 741; *A. ch.* [8] **3**, 487; *Z. El. Ch.* **10**, 922; vgl. QUADRAT, *A.* **63**, 172). Krystallisiert in Gegenwart von H-Ionen mit gelber, in Gegenwart von HO-Ionen mit grüner Farbe; beide Formen zeigen weder chemische noch kristallographische Unterschiede und lassen sich leicht ineinander umwandeln (LEVY, *C.* **1908** I, 1382; vgl. HAGENBACH, *Ann. d. Physik* **146**, 403; B., P., *A. ch.* [8] **3**, 490). Monoklin prismatisch (SCHABUS, *J.* **1850**, 360; POCHETTINO, *R. A. L.* [5] **14** I, 508; BAUMHAUER, *Z. Kr.* **43**, 364; vgl. HAUER, *A.* **63**, 173; Q., *A.* **70**, 304). Zeigt violettblauen Flächenschimmer. Wird wegen seiner Fluorescenz zur Herstellung der „Bariumplatincyanür-Schirme“ verwendet, welche bei Untersuchungen über Strahlungs-Erscheinungen zum Nachweis „unsichtbarer“ Strahlen dienen.  $D^{17}$ : 2,076 für die gelbe, 2,085 für die grüne Modifikation (LEVY). Löslich in 33 Thn. Wasser von  $16^\circ$  (vgl. Q., *A.* **63**, 173). Fluorescenz: MÜLLER, *Ann. d. Physik* **104**, 649; HAGENBACH, *Ann. d. Physik* **146**, 402; LEVY, *Soc.* **93**, 1448, 1458. Zeigt bei Bestrahlung mit Radium- oder Röntgenstrahlen gelbe Luminescenz (POCHETTINO). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 52; GERNEZ, *C. r.* **140**, 1338). Weiteres optisches Verhalten: HAIDINGER, *Ann. d. Physik* **70**, 575; **71**, 326; *A. ch.* [3] **42**,

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

253; KÖNIG, *Ann. d. Physik* [N. F.] **19**, 495; LEVY, *Soc.* **93**, 1460; BAUMHAUER, *Z. Kr.* **44**, 38; vgl. SCHORAS, *B.* **3**, 14. Diffusionsvermögen: RÜDORFF, *B.* **21**, 3048. — Bariumkaliumplatocyanid (MARTIUS, *A.* **117**, 376). Optische Eigenschaften: SCHORAS, *B.* **3**, 14. — Bariumrubidiumplatocyanid. Gelblichweiße monokline Prismen (DITSCHNEIDER, *J.* **1865**, 293). —  $[Zn(NH_3)_2][Pt(CN)_4] + H_2O$  (KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* [1] **37**, 474). Farblose Krystalle. —  $Cd[Pt(CN)_4]$  (MARTIUS, *A.* **117**, 376). Gelblichweiße Kryställchen. —  $[Cd(NH_3)_2][Pt(CN)_4] + H_2O$  (MARTIUS, *A.* **117**, 377). Große Krystallnadeln. —  $Cu[Pt(CN)_4] + aq$  (QUADRAT, *A.* **70**, 307; SCHAFARIK, *J. pr.* [1] **66**, 412; vgl. QUADRAT, *A.* **63**, 179). Grüner Niederschlag. Unlöslich in Wasser. —  $[Cu(NH_3)_2][Pt(CN)_4] + H_2O$  (KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* [1] **37**, 473; vgl. QUADRAT, *A.* **70**, 307). Farblose oder gelbliche Krystallschuppen. —  $[Cu(NH_3)_2][Pt(CN)_4] + H_2O$  (Q., *A.* **63**, 180; vgl. Q., *A.* **70**, 307). Blaue Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. —  $Ag_2[Pt(CN)_4]$  (BUCKTON, *A.* **78**, 332; vgl. QUADRAT, *A.* **63**, 182). Weißer Niederschlag. Fluoreszenz: STOKES, *Ann. d. Physik* **96**, 542. —  $[Ag(NH_3)_2][Pt(CN)_4]$  (KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* [1] **37**, 472; PETERS, *B.* **41**, 3184; vgl. QUADRAT, *A.* **63**, 182). Farblose oder gelbliche Krystallnadeln. — Aluminiumplatocyanid (vgl. QUADRAT, *A.* **63**, 178, 192). Gelbe Krystallsterne. —  $In_2[Pt(CN)_4]_3 + aq$  (RENZ, *B.* **34**, 2765). Weiße hygroskopische Blättchen. Enthält wahrscheinlich 2 Mol. Krystallwasser. —  $Tl_2[Pt(CN)_4]$  (FRISWELL, *Soc.* **24**, 461; *A.* **159**, 384; FRISWELL, GREENAWAY, *B.* **10**, 1860; DENNIS, DOAN, GILL, *Am. Soc.* **18**, 977). Farblose Krystalle. Spektroskopische Untersuchung: LEVY, *Soc.* **93**, 1460. —  $Tl_2[Pt(CN)_4] + Tl_2CO_3$  (FRISWELL, *Soc.* **24**, 461; *A.* **159**, 383; FRISWELL, GREENAWAY, *B.* **10**, 1860; vgl. CARSTANJEN, *J. pr.* **102**, 144). Karmoisinrote, bronzegrün reflektierende Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $Y_2[Pt(CN)_4]_3 + 21H_2O$  (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* [2] **18**, 198). Kirschrote, rhombisch bipyramidale (TOPSOE, *Z. a. Ch.* **22**, 405; POCHEITINO, *R. A. L.* [5] **14** I, 508; BAUMHAUER, *Z. Kr.* **43**, 366; **44**, 43) Krystalle. Labile Modifikationen: KÖNIG, *Ann. d. Physik* [N. F.] **19**, 495; BAUMHAUER, *Z. Kr.* **43**, 367. Sehr leicht löslich in Wasser. Absorptionsspektrum: KÖNIG; BAUMHAUER, *Z. Kr.* **44**, 43. Fluoreszenz der verschiedenen Hydrationsstufen: LEVY, *Soc.* **93**, 1459, 1460. Lumineszenz: POCHEITINO; Tribolumineszenz: GERNEZ, *C. r.* **140**, 1338. Verliert bei 100–120° 18 Mol. Wasser. —  $La_2[Pt(CN)_4]_3 + 18H_2O$  (CZUDNOWICZ, *J. pr.* [1] **80**, 36; CLÈVE, *Bl.* [2] **21**, 198; FRERICHS, SMITH, *A.* **191**, 366). Gelbe rhombische Prismen (Cz.). Löslich in Wasser (CLÈVE). Verwandelt sich beim Stehenlassen über konz. Schwefelsäure (Cz.; CL.) oder beim Erhitzen auf 100–110° (CL.) in Salze von geringerem Krystallwassergehalt: 9-Hydrat (scharlachrote Krystalle) (Cz.); 5-Hydrat (CL.); 4-Hydrat (CL.) und 3-Hydrat (schmutziggelbbraun) (Cz.). —  $Ce_2[Pt(CN)_4]_3 + 18H_2O$  (CZUDNOWICZ, *J. pr.* [1] **80**, 29; LANGE, *J. pr.* [1] **82**, 144; JOLIN, *Bl.* [2] **21**, 535; LEVY, *Soc.* **93**, 1456). Gelbe, stark fluoreszierende Prismen. Fluoreszenzbestimmung: LEVY. Wird bei 150° wasserfrei (LANGE). Geht beim Stehenlassen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 100–110° in Salze von geringerem Krystallwassergehalt über: 12-Hydrat (J.); 9-Hydrat (schmutzighellbraungelb) (Cz.); 4½-Hydrat (Cz.) und 3-Hydrat (J.). —  $Pr_2[Pt(CN)_4]_3 + 18H_2O$  (v. SCHEELE, *Z. a. Ch.* **18**, 355; vgl. CLÈVE, *Bl.* [2] **21**, 248). Monoklin prismatisch [pseudoexagonal] (SÖDERSTRÖM, *Z. Kr.* **36**, 194).  $D^{25}_D$ : 2,653;  $D^{25}_M$ : 2,670. Verliert über konz. Schwefelsäure 4 Mol. Wasser und wird dabei rot. —  $Sm_2[Pt(CN)_4]_3 + 18H_2O$  (CLÈVE, *C. r.* **97**, 95; *Soc.* **43**, 367; *Bl.* [2] **43**, 166). Gelbe Prismen mit bläulichem Reflex.  $D$ : 2,744 (C, *Bl.* [2] **43**, 166). Molekularvolumen: 554,3 (C, *Bl.* [2] **43**, 166). Verliert bei 110° 14 Mol. Wasser (C., *Soc.* **43**, 367). —  $Gd_2[Pt(CN)_4]_3 + 18H_2O$  (BENEDICKS, *Z. a. Ch.* **22**, 405). Rote, rhombisch bipyramidale (BEN.; BAUMHAUER, *Z. Kr.* **44**, 43) Krystalle.  $D$ : 2,563. Molekularvolumen: 597,9. Verwittert an der Luft allmählich und wird dabei gelb. Von BAUMHAUER wohl irrthümlicherweise als 21-Hydrat angegeben. —  $Er_2[Pt(CN)_4]_3 + 21H_2O$  (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* [2] **18**, 198; vgl. CLÈVE, *C. r.* **91**, 382). Kirschrote, rhombisch bipyramidale (POCHEITINO, *R. A. L.* [5] **14** I, 508; BAUMHAUER, *Z. Kr.* **44**, 43; vgl. CLÈVE) Krystalle. Spektroskopische Untersuchung: LEVY, *Soc.* **93**, 1460. —  $Yb_2[Pt(CN)_4]_3 + 18H_2O$  (A. CLÈVE, *Z. a. Ch.* **32**, 139). Rote Prismen mit grünem Reflex. Leicht löslich in Wasser. Verliert über konz. Schwefelsäure oder bei 100° 16 Mol. Wasser und wird gelb. —  $Th[Pt(CN)_4]_2 + 18H_2O$  (CLÈVE, *Bl.* [2] **21**, 118). Gelbbraune, rhombisch bipyramidale (TOPSOE, *Bl.* [2] **21**, 118) Krystalle.  $D$ : 2,460 (TOPSOE). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser (C.). Spektroskopische Untersuchung: LEVY, *Soc.* **93**, 1460. Verliert bei 100° oder über konz. Schwefelsäure 14 Mol. Wasser. —  $Pb[Pt(CN)_4]$  (MARTIUS, *A.* **117**, 377; vgl. QUADRAT, *A.* **63**, 182). Gelblichweißes Krystallpulver. —  $UO_2[Pt(CN)_4] + aq$  (LEVY, *C.* **1907** II, 796; vgl. *Soc.* **93**, 1459). Je nach dem Wassergehalt rote, rotgrüne und gelbe Krystalle. Die rotgrüne Form verwandelt sich bei 39° in die gelbe; im trocknen Kohlensäurestrom wird sie grauschwarz, darauf beim Erwärmen wieder gelb. Fluoreszenz der verschiedenen Hydrationsstufen: L., *Soc.* **93**, 1459, 1460. — Kobaltoplatocyanid (PETERS, *B.* **41**, 3184). Rotes Salz; wird im Vakuum blau. —  $[Co(NH_3)_2][Pt(CN)_4]$  (KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* [1] **37**, 475; PETERS, *B.* **41**, 3184). Fleischfarbenes Krystallpulver. —  $[Ni(NH_3)_2][Pt(CN)_4]$  (KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* [1] **37**, 474). Bläuviolettes Krystallpulver; wird beim

*Stehen Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

Erhitzen rotbraun. —  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2][\text{Pt}(\text{CN})_4] + \text{H}_2\text{O}$  (KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* [1] 37, 474). Violette Krystallnadeln. —  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Pt}(\text{CN})_4]$  (REISET, *C. r.* 18, 1102; BUCKTON, *A.* 78, 329, 330, 336; v. THANN, *A.* 107, 320, 322). Farblose mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (B.). —  $\text{Hg}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  (SCHAFARIK, *J. pr.* [1] 66, 415. Vgl.: DÖBEREINER, *Ann. d. Physik* 37, 545; *A.* 17, 250; QUADRAT, *A.* 63, 183; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 73, 116; STOKES, *Ann. d. Physik* 96, 542). Weißes Pulver. Unlöslich in Wasser. Fluoreszenz: STOKES. —  $5\text{Hg}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 2\text{HgNO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 73, 116. Vgl.: DÖBEREINER, *Ann. d. Physik* 37, 545; *A.* 17, 250; QUADRAT, *A.* 63, 183). Hellblaues Pulver. — Mercurioplatoctyanid + Ammoniak: vgl. QUADRAT, *A.* 63, 182. — Eisenplatoctyanid (QUADRAT, *A.* 63, 182, 192). Fleischfarbiger Niederschlag (vgl. MÜLLER, *Bl.* [3] 29, 30). ● ●

●  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] + (\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$  (WESELSKY, *J. pr.* [1] 69, 281; vgl. KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* [1] 37, 470). B. Beim Behandeln von Ammoniumplatoctyanid mit Salpetersäure. Metallglänzende Nadeln. Löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol. Über Zusammensetzung vgl.: HADOW, *Soc.* 13, 108; WILM, *B.* 19, 959; WERNER, *Z. a. Ch.* 12, 46. —  $\text{Li}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] + \text{Li}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6] + aq$  (WESELSKY, *J. pr.* [1] 69, 282; REYNOLDS, *C.* 1909 II, 592). Über Zusammensetzung vgl.: HADOW, *Soc.* 13, 108; WILM, *B.* 19, 959; WERNER, *Z. a. Ch.* 12, 46. —  $\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4] + \text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_6] + 14\text{H}_2\text{O}$  (WES., *J. pr.* [1] 69, 283). Dunkelviolette mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther. Über Zusammensetzung vgl.: HADOW, *Soc.* 13, 108; WILM, *B.* 19, 959; WERNER, *Z. a. Ch.* 12, 46. —  $\text{Pb}[\text{Pt}(\text{CN})_4] + \text{Pb}[\text{Pt}(\text{CN})_6] + 5\text{H}_2\text{O}$  (?) (MARTIUS, *A.* 117, 378). Rote Krystalle. Über Zusammensetzung vgl.: HADOW, *Soc.* 13, 108; WILM, *B.* 19, 959; WERNER, *Z. a. Ch.* 12, 46. ● ● —  $\text{K}_7\text{Pt}_4(\text{CN})_{16} + 6\text{H}_2\text{O}$  (WILM, *B.* 21, 1449, 1451, 1453; vgl. 1439, 1442, 1444. Vgl.: KNOP, *A.* 42, 110; *A.* 43, 112; KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* [1] 37, 462; WESELSKY, *J. pr.* [1] 69, 280). B. Bei der Elektrolyse einer konz. Lösung von reinem Kaliumplatoctyanid zwischen rauen Platinelektroden. Braune Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Scheidet aus Kaliumjodid Jod aus. — ●  $5\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] + \text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2] + 21$  oder  $22\text{H}_2\text{O}$  (HADOW, *Soc.* 13, 110; WILM, *B.* 19, 961, 963, 964; *B.* 21, 1436, 1437, 1445, 1453; *B.* 22, 1546. Vgl.: KNOP, *A.* 42, 110, *A.* 43, 112; KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* [1] 37, 462; WESELSKY, *J. pr.* [1] 69, 280; WERNER, *Z. a. Ch.* 12, 46). Kupferrote tetragonale (vgl. vom RATH, *Ann. d. Physik* 110, 110) Nadeln. Leicht löslich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit (KNOP; WILM, *B.* 19, 965); sehr wenig löslich in Alkohol (KNOP; WESELSKY); unlöslich in Äther (WESELSKY). Optisches Verhalten: HAIDINGER, *A. ch.* [3] 42, 255; vgl. WILM. Einw. von Ammoniak: WILM, *B.* 22, 1543. —  $5\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] + \text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2] + 18\text{H}_2\text{O}$  (WILM, *B.* 19, 963, 964; *B.* 21, 1441, 1454. Vgl. HADOW, *Soc.* 13, 113; WERNER, *Z. a. Ch.* 12, 46). Kupferrote Nadeln. Löslich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit (WILM, *B.* 19, 965). Verwittert an der Luft und wird beim Entwässern weiß. —  $5\text{Sr}[\text{Pt}(\text{CN})_4] + \text{Sr}[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{I}_2] + aq$  (vgl. HOLST, *B.* 8, 126). ● ●

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{CN})_4]$  (WILM, *B.* 22, 1544). B. Aus  $5\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] + \text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2] + \text{Plati}$   $22\text{H}_2\text{O}$  beim Erwärmen mit Ammoniak. Platten. — ●  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2] + 4\text{H}_2\text{O}$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 348; vgl. BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 210). Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2] + 2\text{H}_2\text{O}$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 349; vgl. KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* [1] 37, 470). Farblose monokline (TOPSOE, *Bl.* [2] 22, 349) Tafeln. —  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2] + 2\text{H}_2\text{O}$  (KNOP, SCHNEIDERMAN, *J. pr.* [1] 37, 463. Vgl.: HADOW, *Soc.* 13, 112; BLOMSTRAND, *B.* 2, 202; WILM, *B.* 19, 963; *B.* 21, 1440). Hellgelbe, triklin pinakoidale (NAUMANN, *J. pr.* [1] 37, 463) Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Mg}[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 350). Hellgelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ca}[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 350). Weiße Krystalle. —  $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2] + 5\text{H}_2\text{O}$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 348). Gelbe tetragonale (TOPSOE, *Bl.* [2] 22, 348) Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — Zinkplatidichlorotetracyanid (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 210). Hellgelbe Würfel. —  $\text{Cu}[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$  (SCHAFARIK, *J. pr.* [1] 66, 413; BLOMSTRAND, *B.* 2, 203; *J. pr.* [2] 3, 210). Krystallinisch. —  $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]$  (MIOLATI, *Ber. Lucci, G.* 30 II, 589). — Bleiplatidichlorotetracyanid (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 210). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Mn}[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2] + 2\text{H}_2\text{O}$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 349). Weißes Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. ● ● — ●  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2]$  + aq (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 210; HOLST, *Bl.* [2] 22, 348). Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark saurer Reaktion. Löst metallisches Zink (B.). —  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2]$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 348). Gelbe monokline (TOPSOE, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* 78, 88 [1876]) Krystalle. —  $\text{Li}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2]$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 350). Rötliche hygroskopische Krystalle. —  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2]$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 350). Tafeln. —  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2]$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 348; vgl. BLOMSTRAND, *B.* 2, 203; WILM, *B.* 19, 963). Gelbe, monoklin prismatische (TOPSOE, *Bl.* [2] 22, 348) Krystalle. —  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2] + 2\text{H}_2\text{O}$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 348). Gelbe Krystalle. —  $\text{Be}[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_2]$  (HOLST, *Bl.* [2]

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

22, 350). Krystallinisch. —  $Mg[Pt(CN)_4Br_2]$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 350). Hellgelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser. —  $Ca[Pt(CN)_4Br_2] + 7H_2O$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 350). Gelbe Krystalle. —  $Sr[Pt(CN)_4Br_2] + 7H_2O$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 349). Gelbe Tafeln. Verliert an der Luft sein Wasser. —  $Ba[Pt(CN)_4Br_2] + 4$  oder  $5H_2O$  (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 211; HOLST, *Bl.* [2] 22, 347; vgl. BLOMSTRAND, *B.* 2, 203). Hellgelbe tetragonale (TOPSOE, *Bl.* [2] 22, 347) Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.). —  $Zn[Pt(CN)_4Br_2] + 5H_2O$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 349; vgl. BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 210). Gelbrote Prismen (vgl. B., *B.* 2, 203). Schwer löslich in Wasser. —  $Cd[Pt(CN)_4Br_2]$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 350). Isomorph dem entsprechenden Mangansalz (TOPSOE, *Bl.* [2] 22, 350). —  $Ag_2[Pt(CN)_4Br_2]$  (MIOLATI, BELLUCCI, *G.* 30 II, 589). —  $Al_2[Pt(CN)_4Br_2]_3 + 22H_2O$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 349). Krystalle. Hygroskopisch. — Yttriumplatidibromotetracyanid (HOLST, *Bl.* [2] 22, 350). Hygroskopische Prismen. —  $Pb[Pt(CN)_4Br_2] + 2H_2O$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 349). Rotgelbe monokline (TOPSOE, *Bl.* [2] 22, 349) Prismen. — Manganplatidibromotetracyanid (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 210). Gelbe kubische Krystalle. —  $Co[Pt(CN)_4Br_2] + 5H_2O$  (?) (HOLST, *Bl.* [2] 22, 349). Rote Hexaeder. Schwer löslich in Wasser. —  $Ni[Pt(CN)_4Br_2] + aq$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 350). Orangefarbiges Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. — Eisenplatidibromotetracyanid (HOLST, *Bl.* [2] 22, 350). Braunrote hygroskopische Hexaeder. ● ● — ●  $K_2[Pt(CN)_4I_2]$  (BLOMSTRAND, *B.* 2, 202; HOLST, *Bl.* [2] 22, 348). Braunviolette Krystalle. —  $Ba[Pt(CN)_4I_2] + aq$  (HOLST, *Bl.* [2] 22, 348). Dunkelblaue Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2[Pt(CN)_4I_2]$  (MIOLATI, BELLUCCI, *G.* 30 II, 590). ● ●

**Hg** Mercurcyanid ist nicht existenzfähig (ABEL, *Z. a. Ch.* 26, 379). — Mercuriochromi-  
 cyanid s. S. 51 Z. 27 v. unten. — Mercuriokobaltcyanid s. S. 55 Z. 21 v. unten. —  
**Mercurio**  $Hg_2[Pd(CN)_4]$  s. S. 57 Z. 8 v. oben. —  $Hg_2[Pt(CN)_4]$  s. S. 61 Z. 4 v. oben. —  $5Hg_2[Pt(CN)_4] + 2HgNO_3 + 10H_2O$  s. S. 61 Z. 7 v. oben. — Mercurioplatoeyanid + Ammoniak s. S. 61 Z. 9 v. oben.

**Mercuri**  $Hg(CN)_2$  (Mercuricyanid). Von SCHEELE entdeckt (beim Kochen von Berlinerblau und Mercurioxyd in Wasser). *B.* Die Bildungstendenz ist so groß, daß das Salz fast immer unter großer Wärmeentwicklung entsteht, wenn ein- oder zweiwertige Hg-Ionen mit Cyan-Ionen zusammentreffen (PLÜGGE, *Fr.* 18, 408; RUPP, *Ch. Z.* 32, 1078; vgl. auch FOUQUET, *C.* 1890 I, 435). Die Lösung darf aber nicht alkalisch sein, da sich sonst das Oxycyanid  $Hg(CN)_2$ ,  $HgO$  (s. S. 67) bildet. — *Darst.* Man löst Mercurioxyd in einem geringen Überschuß verdünnter Blausäure und verdampft die Lösung bis zur Krystallisation (HARDIN, *Am. Soc.* 18, 1010; vgl.: MOHR, *A.* 31, 187; BERTHELOT, *C. r.* 77, 389). Man rührt 31 g Natriumcyanid mit 50 ccm Wasser an, setzt unter Rühren allmählich 90 g Mercurisulfat hinzu und zieht die Masse mit 200 ccm heißem 95%igem Alkohol aus (RUPP, *Goy.* *C.* 1908 II, 773). Über Darstellung aus Eisencyaniden vgl.: ROBQUET, *A. ch.* [2] 44, 283; DESFOSSÉS, *Berzelius' Jahresberichte* 11, 187. — Farblose Krystalle; triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* 140, 1338; *Ph. Ch.* 53, 52; *A. ch.* [8] 15, 540). Ditetragonal skalenoedrisch (PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] 6, 159). *D:* 3,77 (BOEDECKER, *J.* 1860, 17). *D*<sup>12</sup>: 4,0262. *D*<sup>22</sup>: 4,0026 (CLARKE, *B.* 11, 1504). *D:* 3,990—4,011 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1073). Dichte der wäßr. Lösungen: SCHÖNROCK, *Ph. Ch.* 11, 765, 770; LEBLANC, ROHLAND, *Ph. Ch.* 19, 282. Dichte der Lösungen in Alkohol: SCHÖ., *Ph. Ch.* 11, 765, 771. Dichte der Lösungen in Gemischen von Methyl- und Äthylalkohol: HERZ, KUHN, *Z. a. Ch.* 58, 166; in Gemischen von Methyl- und Propylalkohol: HE., K., *Z. a. Ch.* 60, 158; in Gemischen von Äthyl- und Propylalkohol: HE., K., *Z. a. Ch.* 60, 161. Dichte der Lösungen in Pyridin: SCHÖ., *Ph. Ch.* 11, 765, 771. Leicht löslich in Wasser. 1 Liter Wasser löst 92,99 g (bei 20°) (KONOWALOW, *J.* 1899, 298; 1900, 230), 109,4 g (HE., ANDERS, *Z. a. Ch.* 52, 165), 0,44 Mol (bei 25°) (SHERRILL, *Ph. Ch.* 43, 717), 0,434 Mol (HE., A.), 0,3956 Mol (K. A. HOFMANN, H. WAGNER, *Z. El. Ch.* 15, 444). Sehr leicht löslich in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, KRAUS, *Am.* 20, 829). Löslichkeit in Ammoniakwasser: KONOWALOW, *J.* 1899, 298; 1900, 230. Löslichkeit in Alkalihydroxydlösungen: K. A. HOFMANN, H. WAGNER, *Z. El. Ch.* 15, 444; in Natriumcarbonatlösungen: HO., W., *Z. El. Ch.* 15, 446; in Kaliumcyanidlösungen: SH., *Ph. Ch.* 43, 717. Löslichkeit in Methylalkohol: LOBBY DE BRUYN, *Ph. Ch.* 10, 784; MARSH, STRUTHERS, *Soc.* 87, 1878; HE., A., *Z. a. Ch.* 52, 165; DUKELSKI, *Z. a. Ch.* 53, 336; Löslichkeit in Gemischen von Wasser und Methylalkohol bei 25°: HE., A. Sehr wenig löslich in Alkohol (VARET, *Bl.* [3] 7, 172; LOBBY; HE., A., *Z. a. Ch.* 52, 170). Löslichkeit in Gemischen von Wasser und Alkohol bei 25°: HE., A., *Z. a. Ch.* 52, 170; vgl. HE., A., *Z. a. Ch.* 55, 278; sehr leicht löslich in ammoniakalischem Alkohol (VARET). Löslichkeit in Gemischen von Methyl- und Äthylalkohol bei 25°: HERZ, KUHN, *Z. a. Ch.* 58, 166; Methyl- und Propylalkohol bei 25°: HE., K., *Z. a. Ch.* 60, 158; Äthyl- und Propylalkohol bei 25°: HE., K., *Z. a. Ch.* 60, 161. 1 Liter Äther löst 0,010 Mol (SHERRILL, *Ph. Ch.* 43, 720; vgl. AUTENRIETH,

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

Ar. 231, 109). Löslich in Methylacetat (NAUMANN, B. 42, 3790). Löslichkeit in Äthylacetat und seinen Mischungen mit Wasser bei 25°: HERZ, ANDERS, Z. a. Ch. 52, 172. Löslichkeit in anderen organischen Flüssigkeiten (Tetrachlormethan, Bromoform, Äthylbromid, Äthylendibromid): SULC, Z. a. Ch. 26, 401; Löslichkeit in Methylamin: GIBBS, Am. Soc. 28, 1419; in Paratoluidin: WERNER, Z. a. Ch. 15, 7; in Pyridin: W., Z. a. Ch. 15, 5; NAUMANN, B. 37, 4609. Die wäbr. Lösung löst beträchtliche Mengen  $\text{HgO}$ , wodurch alkalische Flüssigkeiten entstehen, aus denen das Oxycyanid  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgO}$  (s. S. 67) isoliert worden ist. Gefrierpunktniedrigung der wäbr. Lösungen: RAOULT, C. r. 87, 169; A. ch. [6] 2, 84; RÜDORFF, B. 23, 1850; PRUSSIA, G. 28 II, 117. Siedepunkterhöhung der wäbr. Lösung: RA., C. r. 87, 169; der Lösungen in Pyridin: WERNER, SCHMUJLOFF, Z. a. Ch. 15, 20; SCHRÖDER, Z. a. Ch. 44, 17; WALDEN, CENTNERSZWER, Ph. Ch. 55, 327. Molekulares Lösungsvolum: TRAUBE, Z. a. Ch. 8, 39, 60. Änderung des Partialdruckes in ammoniakalischer Lösung: KONOWALOW, J. 1900, 230. Brechungs-exponenten der wäbr. Lösungen: LEBLANC, ROHLAND, Ph. Ch. 19, 282. Oberflächenspannung: TRAUBE, B. 42, 2186. Bildungswärme: BERTHELOT, C. r. 73, 455; 77, 388; J. 1877, 128; C. r. 91, 82; VARET, A. ch. [7] 8, 140. Lösungswärme: B., C. r. 77, 26. Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene der Lösungen in Wasser, Alkohol und Pyridin: SCHÖNROCK, Ph. Ch. 11, 765, 770. Die wäbr. Lösung zeigt ein sehr geringes elektrisches Leitvermögen (PRUSSIA, G. 28 II, 116; LEY, KISSEL, B. 32, 1358; JONES, CALDWELL, Am. 25, 360). In ammoniakalischer Lösung ist Mercuricyanid vollständig in Hg- und CN-Ionen dissoziiert (F. W. SCHMIDT, Z. a. Ch. 9, 426). Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, Am. 23, 291; Am. Soc. 27, 197. Leitfähigkeit in Pyridin: LINCOLM, Z. El. Ch. 6, 384. Mercuricyanid bleibt bis ca. 300° unverändert (TROOST, HAUTEFEUILLE, C. r. 66, 735; MAUMENÉ, Bl. [2] 35, 597; vgl. BERTHELOT, A. ch. [5] 18, 383). Zerfällt beim Glühen in Quecksilber und Cyan (GAY-LUSSAC, A. ch. [1] 95, 136). Spaltet bei 320–400° nur Quecksilber ab und erst bei höherer Temperatur auch Cyan unter teilweiser Bildung von Paracyan (MAUMENÉ); bei niedriger Temperatur und hohem Druck bildet sich viel Paracyan (T., HA.). In Gegenwart von Kohlensäure zersetzt es sich bei 50–80° (HILGER, TAMBA, C. 1899 II, 717). Mit Quecksilberoxyd gemischt, verpufft es beim Erhitzen (HOLDERMANN, Ar. 244, 133). Wird beim Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr zersetzt (MARSH, STRUTHERS, C. 1903 I, 383). Addition von Ammoniak: PETERS, B. 41, 3186. Verhalten gegen Alkalien: AUTENRIETH, Ar. 231, 108; MARSH, STRUTHERS, Chem. N. 87, 19; C. 1903 I, 382; K. A. HOFMANN, Ch. Z. 32, 78; K. A. HOFMANN, H. WAGNER, B. 41, 320; Z. El. Ch. 15, 443. Ist gegen verdünnte Alkalien beständig und gibt nur beim Behandeln des feingepulverten Salzes mit gesättigter Kalilauge gelbes Quecksilberoxyd, das sich beim Verdünnen mit Wasser wieder klar löst (Ho., Ch. Z. 32, 79; Ho., Wa., B. 41, 321). Einw. von Fluor: MOISSAN, A. ch. [6] 24, 258; von Chlor: SERULLAS, A. ch. [2] 35, 293; BOUIS, A. ch. [3] 20, 447; von Brom: S., A. ch. [2] 34, 100. Wird durch Kaliumpermanganat nicht angegriffen (MARSH, C. 1903 I, 382). Einw. von Magnesium: EIDMANN, J. pr. [2] 59, 19. Verdünnte Salzsäure bewirkt eine sehr geringe, Salpetersäure keine meßbare Abspaltung von HCN (LEY, SCHÄFER, B. 35, 1315; Ph. Ch. 42, 704). Beim Behandeln mit Chlorwasserstoffgas oder beim Destillieren der wäbr. Lösung mit Salzsäure entweicht HCN (BERTHELOT, C. r. 77, 389; PLUGGE, Fr. 18, 412). Erhitzt man trocknes Quecksilbercyanid mit gasförmigem Jodwasserstoff zur Dunkelrotglut, so entsteht unter Abscheidung von wenig graphitischer Kohle Ammoniak und Methan (B., Bl. [2] 9, 188). Verhalten gegen Schwefelsäure: SCHULTZ-SELLACK, B. 4, 113; DITTE, A. ch. [5] 17, 125; PL., Fr. 18, 412; M., STR., C. 1903 I, 383. Beim Schmelzen mit Ammoniumchlorid entsteht Sublimat (BINEAU, A. ch. [2] 67, 231). Einw. von Kaliumjodid: RUPP, Goy, Ar. 247, 100. Einw. von Silbersalzen auf die wäbr. Lösungen: WÖHLER, Ann. d. Physik 1, 231; F. W. SCHMIDT, Z. a. Ch. 9, 423; K. A. HOFMANN, Ch. Z. 32, 78; K. A. HOFMANN, WAGNER, B. 41, 318; Z. El. Ch. 15, 441; mit Silbernitrat entsteht kein Silbercyanid, während Silberacetat oder Silbernitrit sofort  $\text{AgCN}$  fallen, aber stets unvollständig. Einw. von Dichromaten: KRÜSS, UNGER, Z. a. Ch. 8, 457. Gibt mit Aceton in alkalischer Lösung eine Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON}_2\text{Hg}_2$  (MARSH, STRUTHERS, Soc. 87, 1879). Einw. von Methyljodid: SCHLAGDENHAUFFEN, C. r. 47, 741; CALMELS, C. r. 99, 239; GUILLEMARD, A. ch. [8] 14, 383; Einw. anderer Alkylierungsmittel: SCH., C. r. 47, 740; GUIL., C. r. 144, 327; Bl. [4] 1, 532; A. ch. [8] 14, 383. Einw. von Jodoform: LONGI, MAZZOLINO, G. 26 I, 275; von Pikrinsäure: VARET, C. r. 112, 340; vgl. A. ch. [7] 8, 268, 269. Reaktionen der Lösungen in Pyridin: SCHRÖDER, Z. a. Ch. 44, 18. — Äußerst giftig. Zur Giftwirkung vgl.: PLUGGE, Fr. 18, 411; FOUQUET, C. 1890 I, 435. Toxikologischer Nachweis: BECKURTS, Ar. 221, 580, 581; vgl. Fr. 36, 743; PLUGGE, Fr. 18, 412; VENTUBOLI, C. 1892 II, 58; AUTENRIETH, Ar. 231, 108; GORTER, J. 1896, 2259; VITALI, J. 1896, 2259; PRUSSIA, G. 28 II, 118. — Die überaus große Bildungsfähigkeit des Quecksilbercyanids wird vielfach bei analytischen Methoden berücksichtigt. Volumetrische Bestimmung des Quecksilbers mit Alkalicyanid: ANDREWS, Am. 30, 191; RUPP, Ch. Z. 32, 1078; MORAWITZ, Z. a. Ch. 60, 456; volumetrische Bestimmung des Cyans mit Quecksilbersalzen: A., Am. 30, 190. Aber auch Quecksilbercyanid selbst findet analytische Verwendung, z. B. zur Überführung von Metallauffiden in Oxyde: F. W. SCHMIDT, B. 27, 227,

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

1624; zur Bestimmung des Traubenzuckers: KNAPP, *A.* 154, 252; MERTENS, *B.* 6, 440. Analyse des Quecksilbercyanids: ROSE, *Fr.* 1, 202, 288, 296; BORELLI, *G.* 37 I, 429. Jodometrische Bestimmung: RUPP, SCHIEDT, *Ar.* 241, 328; RUPP, *Ar.* 243, 468; GOY, *C.* 1907 II, 561; RUPP, LEHMANN, *C.* 1908 I, 413; vgl. GERDY, *C. r.* 16, 26. — Prüfung: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [1910], S. 270. Unterscheidung von Quecksilbercyanid und -oxycyanid: PIEVERLING, *J.* 1899, 783, 784; WOBBE, *J.* 1899, 783.

Verbindungen des Mercuricyanids mit Ammoniak und Hydrazin.  $Hg(CN)_2 + NH_3$  (VARET, *C. r.* 109, 903; 112, 1313; *Bl.* [3] 6, 221; *A. ch.* [7] 10, 10; F. W. SCHMIDT, *B.* 27, 230; *Z. a. Ch.* 9, 418). Durchsichtige Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Ammoniaklösung (nach SCHMIDT schwer löslich in Wasser). Spaltet leicht Ammoniak ab. —  $Hg(CN)_2 + NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (V., *C. r.* 109, 904; *Bl.* [3] 6, 221; *A. ch.* [7] 10, 8). Weiße Krystallkörner. Leicht löslich in wäßr. und alkoh. Ammoniak. —  $Hg(CN)_2 + 2NH_3$  (V., *C. r.* 109, 903; *Bl.* [3] 6, 221, 222; *A. ch.* [7] 10, 9, 10; vgl. *C. r.* 109, 942). Amorph oder kristallinisch. Sehr zersetzlich. —  $Hg(CN)_2 + 2NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (V., *C. r.* 109, 903; *Bl.* [3] 6, 220; *A. ch.* [7] 10, 8). Weiße prismatische Nadeln. —  $Hg(CN)_2 + N_2H_4$  (K. A. HOFMANN, MARBURG, *A.* 305, 215). Nadeln. Schmilzt bei 126° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser unter teilweiser Spaltung in die Bestandteile.

Komplexsalze des Mercuricyanids. Mercuricyanid besitzt große Neigung zur Komplexsalzbildung (vgl. darüber: SHERRILL, *Ph. Ch.* 43, 717, 736; BODLÄNDER, *B.* 36, 3933; BORELLI, *G.* 38 I, 361; K. A. HOFMANN, WAGNER, *Z. El. Ch.* 15, 441). Die meisten Salze lassen sich auf die drei Typen  $R_2[Hg(CN)_4]$ ,  $R[Hg(CN)_3]$  ( $= R_2[Hg_2(CN)_6]$ ) und  $R_4[Hg_3(CN)_{10}]$ , in denen sich die Cyan-Ionen auch teilweise durch andere negative Ionen ersetzen lassen, beziehen; der Komplex ist aber oft, namentlich bei den gemischt anionischen Komplexbildnern, so schwach, daß er in Lösung fast vollständig in seine Komponenten zerfällt. — ● Mercuricyanwasserstoff ist bisher nicht erhalten worden (vgl. BERTHELOT, *C. r.* 94, 608; 128, 639). Wanderungsgeschwindigkeit für  $[Hg(CN)_4]^{2-}$ : 70,2 (WALDEN, *Z. a. Ch.* 23, 376). — Ammoniummercuricyanid ist bisher nicht erhalten worden. Beim Mischen äquimolekularer Lösungen von Ammoniumcyanid und Mercuricyanid entwickeln sich 14,22 Cal., beim Mischen der Lösungen von 2 Mol. Ammoniumcyanid und 1 Mol. Mercuricyanid 12,40 Cal. (VARET, *A. ch.* [7] 8, 265). —  $K_2[Hg(CN)_4]$  (RAMMELSBERG, *Berzelius' Jahresberichte* 17, 181; JACKSON, *Berzelius' Jahresberichte* 17, 181; HAIDLEN, FRESenius, *A.* 43, 136; DUNSTAN, *Soc.* 61, 667; JONES, CALDWELL, *Am.* 25, 359). Farblose Oktaeder. Löslich in 4,4 Tln. kaltem Wasser (GM. 2, 415); 1 Liter gesättigte Lösung enthält 0,810 Mol (RIEGER, *Z. El. Ch.* 7, 873). Gefrierpunktniedrigung: RAOULT, *C. r.* 99, 915; RÜDORFF, *B.* 23, 1850; SHERRILL, *Ph. Ch.* 43, 718. Bildungswärme: BERTHELOT, *C. r.* 77, 391; 91, 83; *A. ch.* [5] 5, 461; [5] 29, 214, 251; *C. r.* 128, 639; *A. ch.* [7] 17, 465. Diffusionsvermögen: RÜDORFF, *B.* 21, 10, 3048. Leitfähigkeit: WALDEN, v. ZAWIDZKI, *Z. a. Ch.* 23, 376; JO., *C.* Am. 25, 360; vgl.: BEHREND, *Ph. Ch.* 11, 478; RIE., *Z. El. Ch.* 7, 873. Zur Komplexbildung vgl. SH., *Ph. Ch.* 43, 717. Elektrolyse: RIE., *Z. El. Ch.* 7, 873. Fügt man zu der wäßr. Lösung Ammoniak, Kaliumjodid und Silbernitrat, so entsteht Kaliumsilbercyanid, Mercuricyanid und Kaliumnitrat; hierauf gründet sich eine maÑanalytische Bestimmung von Quecksilber (DENIGES, *Bl.* [3] 15, 864). —  $Sr[Hg(CN)_4] + 5H_2O$  (JACKSON, *Berzelius' Jahresberichte* 17, 181; GROSSMANN, v. D. FORST, *B.* 37, 4142). Farblose prismatische Nadeln. Hygroskopisch. —  $Ba[Hg(CN)_4] + 3H_2O$  (GROSSMANN, v. D. FORST, *B.* 37, 4142; vgl. JACKSON, *Berzelius' Jahresberichte* 17, 181). Farblose Nadeln. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser. — Zinkmercuricyanid. Zeigt wechselnde Zusammensetzung (DUNSTAN, *Soc.* 58, 855; 61, 666; *P. Ch. S.* 24, 135; DOTT, *C.* 1905 II, 888). Schwer löslich in Wasser, Boraxlösung und verdünntem Phenol (MARSDEN, *J.* 1897, 973). — Cuprimercuricyanid, Silbermercuricyanid und Aluminiummercuricyanid konnten nicht erhalten werden (DUNSTAN, *Soc.* 61, 688). —  $Tl_2[Hg(CN)_4]$  (FRONMÜLLER, *B.* 11, 92). Farblose Kryställchen; vielleicht hexakistetraedrisch. 100 Tle. Wasser lösen bei 1° 7,9, bei 10° 10,28 Tle. Salz; die Lösung reagiert alkalisch. Dekrepiert beim Erhitzen. — Zinn-, Blei-, Mangan- und Nickelomercuricyanid konnten nicht erhalten werden (DUNSTAN, *Soc.* 61, 687, 688). —  $K_2[Hg(CN)_2Cl_2]$  (HARTH, *Z. a. Ch.* 14, 346, 348). Glänzend weiße Schuppen. Leicht löslich in Wasser. Leitfähigkeit: H., *Z. a. Ch.* 14, 353. —  $Cd[Hg(CN)_2Cl_2] + 2H_2O$  (VARET, *C. r.* 111, 680; 121, 350; *Bl.* [3] 5, 11; [3] 13, 1087). Kleine Krystalle. Löslich in Wasser und Ammoniak. Die Ammoniakverbindungen konnten nicht rein dargestellt werden (V., *C. r.* 112, 536; *Bl.* [3] 6, 227). Lösungs- und Bildungswärme: V., *C. r.* 121, 350; *Bl.* [3] 13, 1087. Verliert bei 110° alles Wasser. —  $Cu[Hg(CN)_2Cl_2] + 6H_2O$  (VARET, *C. r.* 107, 1002; *A. ch.* [7] 8, 271). Grüne Krystalle; zerfließlich. Löslich in Wasser. —  $Mn[Hg(CN)_2Cl_2] + 3H_2O$  (POGGIALE, *C. r.* 23, 764). Farblose Krystalle, die an der Luft rosenrot werden. Leicht löslich in Wasser. —  $K_2[Hg(CN)_2Br_2]$  (HARTH, *Z. a. Ch.* 14, 349, 351). Glänzend weiße Schuppen. Leicht löslich in Wasser. —  $Cd[Hg(CN)_2Br_2] + 3H_2O$  (VARET, *C. r.* 111, 680; 121, 398; *Bl.* [3] 5, 11; [3] 13, 1084). Kleine Krystalle.

*Stehen Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

Löslich in Wasser und Ammoniak. Lösungs- und Lösungswärme: V. Wird bei 100° wasserfrei. —  $\text{Cu}_2[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{I}_2]$  (VARET, *C. r.* 110, 148). Orangefarbiger Niederschlag. — Cuprimercuricyanidchlorat (NYLANDER, *J. pr.* [1] 79, 380). Explodiert beim Erhitzen. —  $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{SO}_4)] + 9\text{H}_2\text{O}$  (F. W. SCHMIDT, *Ch. Z.* 20, 633). —  $\text{Ni}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{SO}_4)] + 9\text{H}_2\text{O}$  (F. W. SCHMIDT, *Ch. Z.* 20, 633). Grünblaue Krystalle. —  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{S}_2\text{O}_3)] + \text{H}_2\text{O}$  (KESSLER, *Ann. d. Physik* 74, 280; FOCK, KLÜSS, *B.* 24, 1355). Farblose, ditetragonal-bipyramidale (F., KL.) Krystalle. Riecht nach Blausäure und wird allmählich gelb bis braun (F., KL.). —  $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)] + 2\text{H}_2\text{O}$  (WYROUBOW, *Z. Kr.* 8, 631; vgl.: CLARKE, STERN, *Am.* 3, 352; KRÜSS, UNGER, *Z. a. Ch.* 8, 456). Rhombisch bipyramidal. —  $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)] + 5\text{H}_2\text{O}$  (KRÜSS, UNGER, *Z. a. Ch.* 8, 461). Grünstichige, dunkelbraune Krystalle. Nicht hygroskopisch. Löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100°. —  $\text{Ag}_2[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)]$  (DARBY, *A.* 65, 210; KRÜSS, UNGER, *Z. a. Ch.* 8, 456). Goldrote Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Thalliummercuricyanid dichromat konnte nicht erhalten werden (KRÜSS, UNGER, *Z. a. Ch.* 8, 457). — Ammoniummercuricyanid molybdat (NYLANDER, *J. pr.* [1] 79, 380). —  $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{NO}_3)_2] + 5\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER, *J. pr.* [1] 79, 380). Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. —  $\text{Mn}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{NO}_3)_2] + 5\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER, *J. pr.* [1] 79, 380). Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. —  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{O} \cdot \text{OCH}_3)_2]$  (POGGIALE, *C. r.* 23, 766). Prismen. Zersetzt sich bei 200°. ● ● — ●  $\text{Na}[\text{Hg}(\text{CN})_3] + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (JACKSON, *Berzelius' Jahresberichte* 17, 181; GROSSMANN, *B.* 36, 1603; GROSSMANN, v. D. FORST, *B.* 37, 4141). Farblose prismatische Nadeln. Hygroskopisch. Kryoskopische Messungen: G., v. D. F., *B.* 37, 4141. Leitfähigkeitsbestimmung: G., v. D. F., *B.* 37, 4141. —  $\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_3]_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (JACKSON, *Berzelius' Jahresberichte* 17, 181; GROSSMANN, v. D. FORST, *B.* 37, 4143). Hygroskopische Nadeln. —  $\text{Na}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{OH})] + 1$  oder  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (K. A. HOFMANN, H. WAGNER, *B.* 41, 1631). Prismen. Hält im Vakuum über Phosphorperoxyd 1 Mol. Wasser zurück. —  $\text{Na}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{OH})] + 2\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$  (K. A. HOFMANN, H. WAGNER, *B.* 41, 1633). Farblose, sechsseitige, doppelbrechende Prismen. Verliert im Vakuum über Phosphorperoxyd 1 Mol. Methylalkohol. —  $\text{K}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{OH})] + aq$  (K. A. HOFMANN, H. WAGNER, *B.* 41, 320, 1630). *B.* Man löst 13 g Mercuricyanid in einer Lösung von 26 g Kaliumhydroxyd in 40 ccm Wasser bei 40° und läßt bei 5° auskrystallisieren. Farblose langgestreckte Platten mit rhombischem Umriß, die sehr lebhaft Polarisationfarben zeigen. —  $\text{K}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{OH})] + 2\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$  (K. A. HOFMANN, H. WAGNER, *B.* 41, 1633). Ähnelt der analogen Natrium-Verbindung. —  $\text{K}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{OH})] + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$  (K. A. HOFMANN, H. WAGNER, *B.* 41, 1634). Zersetzt sich sehr leicht am Licht. —  $\text{NH}_4[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}]$  (BRETT, *J. pr.* [1] 14, 118; POGGIALE, *C. r.* 23, 763; THOMSON, POPPLEWELL BLOXAM, *Soc.* 41, 381). Farblose Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol (B.). Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung (Br.; P.). —  $\text{NH}_4[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}] + \frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}$  (VARET, *Bl.* [3] 13, 1084; *C. r.* 121, 349; *A. ch.* [7] 8, 259). Bildungs- und Lösungswärme: V. —  $\text{NH}_4[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}] + 3\text{NH}_4\text{Cl}$  (POGGIALE, *C. r.* 23, 763). *B.* Aus der Mutterlauge von  $\text{NH}_4[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}]$  beim Abdampfen. Dreieckige Blätter. — Lithiummercuridicyanochlorid ist zu zerflüßlich, als daß es in festem Zustande isoliert werden konnte (VARET, *C. r.* 111, 527; *Bl.* [3] 5, 9; 13, 1085; *A. ch.* [7] 8, 259). —  $\text{Na}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}] + 1\frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$  (BRETT, *J. pr.* [1] 14, 119; POGGIALE, *C. r.* 23, 763; VARET, *C. r.* 121, 348; *Bl.* [3] 13, 1085; *A. ch.* [7] 8, 258). Nadeln. Leicht löslich in Wasser; schwer in Alkohol. Bildungs- und Lösungswärme: V. —  $\text{K}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}] + \text{H}_2\text{O}$  (DESFOSSÉS, *Berzelius' Jahresberichte* 11, 187; BRETT, *J. pr.* [1] 12, 433; DUNSTAN, *Soc.* 61, 688; vgl.: DEXTER, *C.* 1862, 597, 598; BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 228). Krystallinisch. Löslich in 6,75 Tln. Wasser von 18° (BRETT). Bildungs- und Lösungswärme: BERTHELOT; VARET, *Bl.* [3] 13, 1085. —  $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}]_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (BRETT, *J. pr.* [1] 14, 119; POGGIALE, *C. r.* 23, 764; VARET, *C. r.* 121, 348; *Bl.* [3] 13, 1086; *A. ch.* [7] 8, 262). Nadeln. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol (B.). Bildungs- und Lösungswärme: V. —  $\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}]_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (BRETT, *J. pr.* [1] 14, 119; POGGIALE, *C. r.* 23, 764; VARET, *C. r.* 121, 348; *Bl.* [3] 13, 1086; *A. ch.* [7] 8, 261). Nadeln. Löslich in Wasser (B.; P.) und Alkohol (B.). Bildungs- und Lösungswärme: V. —  $\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}]_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (BRETT, *J. pr.* [1] 14, 120; POGGIALE, *C. r.* 23, 764; VARET, *C. r.* 121, 348; *Bl.* [3] 13, 1086; *A. ch.* [7] 8, 261; vgl. DEXTER, *C.* 1862, 598). Nadeln. Leicht löslich in Wasser (B.; P.) und verdünntem Alkohol (B.). Bildungs- und Lösungswärme: V. —  $\text{Ba}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}]_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (BRETT, *J. pr.* [1] 14, 120; POGGIALE, *C. r.* 23, 763; DEXTER, *C.* 1862, 597; VARET, *C. r.* 121, 348; *Bl.* [3] 13, 1086; *A. ch.* [7] 8, 260). Nadeln. Löslich in verdünntem Alkohol (B.). Bildungs- und Lösungswärme: V. —  $\text{Ba}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}]_2 + 4\text{NH}_3$  (VARET, *C. r.* 112, 1314; *Bl.* [3] 6, 229). Schwer löslich in Ammoniak. Wird durch Wasser zersetzt. —  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}]_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (POGGIALE, *C. r.* 23, 765; VARET, *C. r.* 106, 1080; 121, 350; *Bl.* [3] 5, 13; [3] 13, 1087). Große Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Lösungs- und Zersetzungswärme: V., *C. r.* 121, 350; *Bl.* [3] 13, 1087. Verliert bei 100° alles Wasser (V.). —  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}]_2$  (VARET, *C. r.* 109, 943; *Bl.* [3] 6, 224; *A. ch.* [7] 10, 13; vgl.: V., *C. r.* 106, 1081). Krystallinisch. Löslich in Ammoniak. Verliert an der Luft leicht Ammoniak. Wird durch Wasser zersetzt. —  $\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}]_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

(VARET, *C. r.* 107, 1001; *A. ch.* [7] 8, 270). Blaue Nadeln. Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser und Ammoniak. —  $Cu(NH_3)_4[Hg(CN)_2Cl]_2$  (VARET, *C. r.* 109, 943; *Bl.* [3] 6, 225; *A. ch.* [7] 10, 15). Blaue Nadeln. Ziemlich beständig. Schwer löslich in kaltem Ammoniak. — Kupferzinkmercuridicyanochlorid (?) (VARET, *Bl.* [3] 5, 13). —  $Y[Hg(CN)_2Cl]_3 + 8H_2O$ ,  $La[Hg(CN)_2Cl]_3 + 8H_2O$ ,  $Ce[Hg(CN)_2Cl]_3 + 8H_2O$ ,  $Di[Hg(CN)_2Cl]_3 + 8H_2O$ ,  $Er[Hg(CN)_2Cl]_3 + 8H_2O$  (AHLÉN, *Bl.* [2] 27, 365). Krystallinisch. —  $Co[Hg(CN)_2Cl]_2 + 7H_2O$  (POGGIALE, *C. r.* 23, 765; DEXTER, *C.* 1862, 597). —  $Ni[Hg(CN)_2Cl]_2 + 7H_2O$  (POGGIALE, *C. r.* 23, 765; DEXTER, *C.* 1862, 597). Grünblaue Krystalle. Verbindungen dieses Salzes mit Ammoniak scheinen nicht zu existieren (VARET, *C. r.* 112, 536; *Bl.* [3] 6, 228). —  $NH_4[Hg(CN)_2Br] + H_2O$  (VARET, *Bl.* [3] 13, 1081; *C. r.* 121, 398; *A. ch.* [7] 8, 251). Krystallinisch. Bildungswärme, Lösungswärme: V. —  $Li[Hg(CN)_2Br] + 3\frac{1}{2}H_2O$  (VARET, *C. r.* 111, 527; *Bl.* [3] 5, 9; *A. ch.* [7] 8, 252). Hygroskopische Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Bildungs- und Lösungswärme: V., *Bl.* [3] 13, 1082; *A. ch.* [7] 8, 252. Verliert bei  $100^\circ$   $2\frac{1}{4}$  Mol. Wasser. —  $Na[Hg(CN)_2Br] + 2H_2O$  (BERTHEMOT, *Berzelius' Jahresberichte* 12, 156; VARET, *C. r.* 121, 398; *Bl.* [3] 13, 1082; *A. ch.* [7] 8, 250). Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Bildungs- und Lösungswärme: V. —  $K[Hg(CN)_2Br] + 2H_2O$  (CAILLOT, zitiert von BRETT, *J. pr.* [1] 12, 434; BERTHEMOT, *Ann. d. Physik* 22, 620; *Berzelius' Jahresberichte* 12, 156; BRETT, *J. pr.* [1] 12, 430; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 226). Krystallinisch. Löslich in 13,34 Tln. Wasser von  $18^\circ$ , in weniger als 1 Tl. kochendem (BRETT); etwas löslich in Alkohol. Bildungs- und Lösungswärme: BERTHELOT; VARET, *Bl.* [3] 13, 1082. Einw. von Salpetersäure: BERTHEMOT; BRETT. Zinnchlorür entwickelt beim Kochen Blausäure und fällt Quecksilber (BRETT). —  $Mg[Hg(CN)_2Br]_2 + 8H_2O$  (VARET, *C. r.* 112, 1450; 121, 398; *Bl.* [3] 7, 171; [3] 13, 1084; *A. ch.* [7] 8, 255). Weiße Blättchen. Hygroskopisch. Lösungs- und Bildungswärme: V. —  $Ca[Hg(CN)_2Br]_2 + 7H_2O$  (CUSTER, *A.* 68, 323; VARET, *C. r.* 121, 398; *Bl.* [3] 13, 1083; *A. ch.* [7] 8, 254). Nadeln (V.). Bildungs- und Lösungswärme: V. —  $Sr[Hg(CN)_2Br]_2 + 6H_2O$  (BERTHEMOT, *Berzelius' Jahresberichte* 12, 156; VARET, *C. r.* 121, 398; *Bl.* [3] 13, 1083; *A. ch.* [7] 8, 253). Nadeln (V.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). Bildungs- und Lösungswärme: V. —  $Ba[Hg(CN)_2Br]_2 + 7H_2O$  (BERTHEMOT, *Berzelius' Jahresberichte* 12, 156; VARET, *C. r.* 121, 398; *Bl.* [3] 13, 1083; *A. ch.* [7] 8, 252). Krystallblättchen (B.). Löslich in Wasser und Alkohol (B.). Bildungs- und Lösungswärme: V. —  $Zn[Hg(CN)_2Br]_2 + 8H_2O$  (VARET, *C. r.* 109, 809; 121, 398; *Bl.* [3] 5, 11; *A. ch.* [7] 8, 255). Weiße Krystalle. Löslich in Wasser. Lösungs- und Bildungswärme: V. Verliert bei  $100^\circ$  alles Wasser. —  $[Zn(NH_3)_4][Hg(CN)_2Br]_2$  (VARET, *C. r.* 109, 810; *Bl.* [3] 6, 225; *A. ch.* [7] 10, 14). Kleine Warzen. Schwer löslich in kaltem wäbr. oder alkoh. Ammoniak. Wird durch Wasser zersetzt. —  $Cd[Hg(CN)_2Br]_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$  (VARET, *C. r.* 111, 679; *Bl.* [3] 5, 10). Feine Nadeln. Löslich in Wasser und Ammoniak. Verliert bei  $100^\circ$  alles Wasser. —  $[Cd(NH_3)_4][Hg(CN)_2Br]_2 + 2H_2O$  (VARET, *C. r.* 112, 635; *Bl.* [3] 6, 226; *A. ch.* [7] 10, 17). Weiße Krystalle. Sehr zerfließlich. Schwer löslich in Ammoniak. Gibt beim Erhitzen auf  $100^\circ$  alles Wasser ab. Wird durch Wasser zersetzt. —  $[Cu(NH_3)_4][Hg(CN)_2Br]_2$  (VARET, *C. r.* 112, 535; *Bl.* [3] 6, 225; *A. ch.* [7] 10, 15). Blaue Krystalle. Ziemlich beständig an der Luft. Schwer löslich in Ammoniak. Wird durch Wasser zersetzt. —  $NH_4[Hg(CN)_2I] + \frac{1}{2}H_2O$  (VARET, *Bl.* [3] 13, 1077; *C. r.* 121, 500; *A. ch.* [7] 8, 244). Hellgelbe Blättchen. Bildungs- und Lösungswärme: V. —  $Li[Hg(CN)_2I] + 3\frac{1}{2}H_2O$  (VARET, *C. r.* 111, 526; *Bl.* [3] 5, 8; *A. ch.* [7] 8, 245). Perlmutterglänzende Tafeln. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser. Bildungs- und Lösungswärme: V., *Bl.* [3] 13, 1080; *A. ch.* [7] 8, 246. Verliert bei  $100^\circ$  2 Mol. Wasser. —  $Na[Hg(CN)_2I] + 2H_2O$  (CUSTER, *A.* 68, 323; VARET, *C. r.* 121, 500; *Bl.* [3] 13, 1079; *A. ch.* [7] 8, 243). Krystallinisch. Bildungs- und Lösungswärme: V. —  $K[Hg(CN)_2I]$  (CAILLOT, *A. ch.* [2] 19, 220; ARJOHN, *Berzelius' Jahresberichte* 12, 157; BAILEY, *J. pr.* [1] 12, 56; GEUTHER, *A.* 106, 241; RUFF, GOY, *C.* 1908 II, 773; *Ar.* 247, 100; vgl.: PREUSS, *A.* 29, 324; BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 224). Nadeln. Löslich in 16 Tln. kaltem Wasser, in weniger heißem Wasser (C.); die wäbr. Lösung reagiert stark alkalisch (R., G.). Löslich in 96 Tln. Alkohol (D.; 0,854) (C.). Löslich in wäbr. Ammoniak von  $40^\circ$  (VARET, *C. r.* 112, 1313). Bildungs- und Lösungswärme: BERTHELOT; VARET, *Bl.* [3] 13, 1079; *A. ch.* [7] 8, 243. Bleibt bis  $120^\circ$  unverändert und zerfällt bei stärkerem Erhitzen unter Bildung von Dicyan, Quecksilber, Mercurojodid und Kaliumchlorid (C.). Chlor, Brom, salpetrige Säure, Salpetersäure usw. scheiden Jod aus (B.; vgl. C.). Die meisten anderen Säuren fällen Mercurijodid (C.; GOY, *C.* 1907 II, 560; R., G.; vgl. B.); hierauf beruhen maßanalytische Verfahren zur Bestimmung der Quecksilbercyanide (s. bei  $Hg(CN)_2$  und  $Hg(CN)_2$ ,  $HgO$  und Alkalijodide (RUFF, PRENNING, *Ar.* 247, 108). Ist nach GEUTHER und RUFF, GOY als  $2KCN + HgI_2 + Hg(CN)_2$  aufzufassen. —  $Cs[Hg(CN)_2I]$  (MATHEWSON, WELLS, *Am.* 30, 432). Weiße Platten. Säuren zersetzen zu Mercurijodid. —  $Mg[Hg(CN)_2I]_2 + 8H_2O$  (VARET, *C. r.* 112, 1450; 121, 500; *Bl.* [3] 7, 170; [3] 13, 1081; *A. ch.* [7] 8, 248). Gelbliche Blättchen. Bildungs- und Lösungswärme: V. —  $Ca[Hg(CN)_2I]_2 + 7H_2O$  (POGGIALE, *C. r.* 23, 766; VARET, *C. r.* 121, 500; *Bl.* [3] 13, 1081; *A. ch.* [7] 8, 247). Krystallinisch. Sehr leicht

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

löslich in Wasser. Bildungs- und Lösungswärme: V. —  $\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{I}]_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (CUSTER, A. 68, 323; VARET, C. r. 121, 500; Bl. [3] 13, 1080; A. ch. [7] 8, 247). Perlmutterglänzende Blättchen. Bildungs- und Lösungswärme: V. —  $\text{Ba}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{I}]_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (CUSTER, A. 68, 323; VARET, C. r. 121, 500; Bl. [3] 13, 1080; A. ch. [7] 8, 246). Krystallinisch. Lösungs- und Bildungswärme: V. —  $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{I}]_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (VARET, C. r. 111, 679; 121, 500; Bl. [3] 5, 10; 6, 227; 13, 1081; A. ch. [7] 8, 249). Durchsichtige Blättchen. Löslich in Wasser und Ammoniak. Lösungs- und Bildungswärme: V. —  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4][\text{Hg}(\text{CN})_2\text{I}]_2$  (VARET, C. r. 112, 536, 1313; Bl. [3] 6, 228; A. ch. [7] 10, 17). Weiße Krystalle. Leicht zersetzlich. —  $\text{Ag}_2[\text{Hg}_2(\text{CN})_4\text{SO}_4] + \text{H}_2\text{O}$  (GEUTHER, A. 106, 242). Farblose Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. —  $\text{Zn}[\text{Hg}_2(\text{CN})_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)] + 7\text{H}_2\text{O}$  (KRÜSS, UNGER, Z. a. Ch. 8, 460). Morgenrote Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Gibt bei 100° Wasser ab und verpufft bei noch höherer Temperatur. —  $\text{Cd}[\text{Hg}_2(\text{CN})_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)] + 7\text{H}_2\text{O}$  (KRÜSS, UNGER, Z. a. Ch. 8, 460). Morgenrote Tafeln. Löslich in Wasser. Gibt bei 100° Wasser ab und verpufft bei stärkerem Erhitzen. —  $\text{Co}[\text{Hg}_2(\text{CN})_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)] + 7\text{H}_2\text{O}$  (KRÜSS, UNGER, Z. a. Ch. 8, 458). Bräunlichrote Täfelchen, die leicht zerbrechen und an der Luft allmählich alles Wasser abgeben. Löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen auf 300°. —  $\text{Ni}[\text{Hg}_2(\text{CN})_4(\text{Cr}_2\text{O}_7)] + 7\text{H}_2\text{O}$  (?) (KRÜSS, UNGER, Z. a. Ch. 8, 459). —  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{NO}_3)]_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER, J. pr. [1] 79, 380). Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. —  $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{NO}_3)]_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER, J. pr. [1] 79, 380). Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. —  $\text{Ag}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{NO}_3)] + 2\text{H}_2\text{O}$  (WÖHLER, Ann. d. Physik 1, 231; GEUTHER, A. 106, 242; BLOKAM, Chem. N. 48, 161; F. W. SCHMIDT, Z. a. Ch. 9, 423; K. A. HOFMANN, H. WAGNER, B. 41, 319). Farblose Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Schmilzt beim Erhitzen über 100° zu einer klaren Flüssigkeit, die leicht mit einer purpurroten Flamme abbrennt (W.; G.). — Über kristallographische Messungen eines Doppelsalzes aus Quecksilbercyanid und Silbernitrat, dessen Darstellung und Analyse nicht mitgeteilt sind, vgl. HAHN, Ar. 147, 41; J. 1859, 272. —  $\text{Mn}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{NO}_3)]_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER, J. pr. [1] 79, 380). Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. —  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{NO}_3)]_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER, J. pr. [1] 79, 380). Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. —  $\text{Ni}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{NO}_3)]_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER, J. pr. [1] 79, 380). Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. —  $\text{Fe}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{NO}_3)]_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER, J. pr. [1] 79, 380). Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. —  $\text{Ag}[\text{Hg}(\text{CN})(\text{OH})(\text{NO}_3)] + 2\text{H}_2\text{O}$  (F. W. SCHMIDT, Z. a. Ch. 9, 428). Seideglänzende Nadeln. —  $\text{Na}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{O}-\text{CH}_3)] + \text{CH}_3\cdot\text{OH}$  (K. A. HOFMANN, H. WAGNER, B. 41, 1634). Rechteckige Prismen. ● ● —  $\text{Mg}_2[\text{Hg}_3(\text{CN})_{10}] + 5\text{H}_2\text{O}$  (GROSSMANN, v. D. FORST, B. 37, 4143; vgl.: JACKSON, Berzelius' Jahresberichte 17, 181; DUNSTAN, Soc. 61, 687). Würfelförmige Krystalle. —  $\text{Ca}_2[\text{Hg}_3(\text{CN})_{10}] + 6\text{H}_2\text{O}$  (GROSSMANN, v. D. FORST, B. 37, 4143). Vierseitige Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Cd}_2[\text{Hg}_3(\text{CN})_{10}]$  (SCHÜLER, A. 87, 54; DUNSTAN, Soc. 61, 687). Weiße Prismen (S.). —  $\text{K}_2[\text{Hg}_3(\text{CN})_6(\text{CrO}_4)_2] + aq$  (RAMMELSBERG, Ann. d. Physik 42, 131; 85, 145; DARBY, A. 65, 209; DEXTER, C. 1862, 598; WYROUBOW, Z. Kr. 8, 632; P. RICHTER, M. RICHTER, B. 15, 1491; vgl.: CAILLIOT, PODEVIN, Journ. de pharm. 11, 246; POGGIALE, C. r. 23, 766; GEUTHER, A. 106, 241; CLARKE, STEEN, Am. 3, 352). Hellgelbe, monoklin prismatische (W.) Krystalle. D<sup>20</sup>: 3,564 (vgl. CLARKE, Am. 5, 240). Leicht löslich in Wasser (DARBY). ● ●

Salze, die sich nicht auf eine der drei Komplexformeln (S. 64) zurückführen lassen.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{HgO}$ . Ist das einzige existierende Quecksilberoxycyanid (HOLDERMANN, Ar. 243, 616; vgl.: KÜHN, Berzelius' Jahresberichte 12, 156; JOHNSTON, Berzelius' Jahresberichte 20, 168; JOANNIS, A. ch. [5] 26, 511; RICHARD, C. 1904 I, 507; H., Ar. 242, 32). B. Bei längerem Kochen einer Mercuricyanidlösung mit gelbem Quecksilberhydroxyd (J., A. ch. [5] 26, 510; RI., C. 1904 I, 507; H., Ar. 243, 607; BORELLI, G. 38 I, 412) oder aus alkalischen Lösungen, die Mercurisalz und ein Cyanid enthalten (H., Ar. 244, 136; RUPF, Goy, Ar. 246, 369, 371, 372); zur Bildung vgl. auch SCHLIEFER, A. 59, 9. Darst. Zu einer Lösung von 70 g Natriumcyanid in 350–500 ccm Wasser fügt man allmählich 360 g Sublimat, filtriert und versetzt das Filtrat unter Schütteln so lange mit 25%iger Natronlauge bis der Niederschlag völlig farblos ist; Ausbeute ca. 90% (RU., G., Ar. 246, 372). Weißes, aus feinen Nadelchen bestehendes Pulver. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser (SCHL., A. 59, 10); in Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen sich 1,10% (RI., C. 1904 I, 507), 1,35% (H., Ar. 243, 609); 100 ccm Wasser lösen bei 0° 0,468 g, bei 25° 1,46 g, bei 90° 4,68 g (B., G. 38 I, 413); bildet leicht übersättigte Lösungen (H., Ar. 243, 609). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln (B., G. 38 I, 414); in 90%igem Alkohol sind 0,9% löslich (RI., C. 1904 I, 507). Kryoskopie: H., Ar. 244, 134; B., G. 38 I, 414; Ebullioskopie: B., G. 38 I, 414. Bildungswärme: J., A. ch. [5] 26, 512. Leitfähigkeit: B., G. 38 I, 421; ist in wäbr. Lösung sehr wenig in die Ionen  $\text{Hg}(\text{CN})^+$  und  $\text{OH}^-$  dissoziiert (H., Ar. 244, 133; B., G. 38 I, 414, 417, 422; vgl. RUPF, Ar. 244, 2). Bräunt sich beim Erhitzen und verpufft unter Hinterlassung eines voluminösen

**Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.**

grauen Rückstandes (H., *Ar.* 243, 608; vgl. SCHL., *A.* 59, 10, 11). Zersetzt sich mit Jod, namentlich beim Erwärmen, zu Jodcyan, Mercurijodid und einem weißen Produkt (RUPP, GOY, *Ar.* 247, 105). Die wäbr. Lösung gibt mit Jodwasserstoff Blausäure und Mercurijodid (RU., G., *Ar.* 247, 107) und mit Kaliumjodid und Ammoniak eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erhitzen einen braunen Niederschlag abscheidet (H., *Ar.* 243, 609; vgl.: v. PIEVERLING, *J.* 1899, 783, 784; WOBBE, *J.* 1899, 783). Einw. von Kaliumjodid: RU., G., *Ar.* 247, 103. Wird durch Ammoniak zersetzt (v. P., *J.* 1899, 783; RI., *C.* 1904 I, 507; H., *Ar.* 243, 611; vgl. W., *J.* 1899, 783). Wird arzneilich als Antisepticum angewendet; über die antiseptische Wirkung vgl.: v. P., *J.* 1899, 783; *Ar.* 244, 35; H., *Ar.* 243, 673; *Ar.* 244, 134. Die Handelspräparate (Oxycyanidpillen) sind durchweg Gemische von Mercuricyanid mit meist nur wenig Quecksilberoxycyanid (RI., *C.* 1904 I, 507; H., *Ar.* 243, 611; RUPP, *Ar.* 246, 467). Läßt sich mittels Salzsäure und Methylorange maßanalytisch bestimmen (H., *Ar.* 243, 604; GOY, *C.* 1907 II, 561; RUPP, *C.* 1908 II, 349; B., *G.* 38 I, 412). Unterscheidung von Quecksilbercyanid und -oxycyanid: v. P., *J.* 1899, 783, 784; W., *J.* 1899, 783. —  $Hg(CN) \cdot NH_3$ ,  $HgO$  (Cyanid der Millonschen Base) (K. A. HOFMANN, MARBURG, *Z. a. Ch.* 23, 130). B. Man läßt Quecksilberoxycyanid mit absol. alkoh. Ammoniak im Dunkeln 24 Stunden lang stehen, wäscht mit Alkohol und Äther und trocknet im dunklen Exsiccator. Hellgelbe doppelbrechende Nadelchen. Sehr lichtempfindlich. —  $Hg(CN)Cl$  (POGGIALE, *C. r.* 23, 765; WEEREN, *Ann. d. Physik* 93, 461; PRUSSIA, *G.* 28 II, 113; BORELLI, *G.* 38 I, 393; RUPP, GOY, *Ar.* 247, 107; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 222). Farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser (W.; PR.); die Lösungen sind auch in der Wärme haltbar. Kryoskopische Bestimmung: Bo., *G.* 38 I, 396. Die Bildungswärme ist fast Null (BERTH.). Leitfähigkeit: BORELLI. Silbernitrat fällt nur das Chlor (POGGIALE) und dies noch unvollständig (BORELLI). Zur Konstitution vgl. Bo., *G.* 38 I, 363, 393, 396, 397. —  $Hg(CN)Cl + \frac{3}{2}NH_3$  (VARET, *C. r.* 109, 942; *Bl.* [3] 6, 224). B. Man leitet über  $Hg(CN)Cl$  bei 70° Ammoniak. Weiß. Wasser und (wäbr.) Ammoniak zersetzen. Zersetzt sich beim Erhitzen zu einem schwarzen Pulver. —  $Hg(CN)Br$  (PRUSSIA, *G.* 28 II, 114; RUPP, GOY, *Ar.* 247, 107). Farblose Prismen. Ziemlich beständig. Sehr wenig löslich in kaltem und heißem Wasser (P.). — Mercuricyanidjodid: HOLDERMANN, *Ar.* 243, 610; vgl. RUPP, GOY, *Ar.* 247, 107. —  $Hg(CN)(ClO_4)$  (BORELLI, *G.* 38 I, 364). B. Durch Verdunsten einer konz. Lösung von äquivalenten Mengen Mercuricyanid und -perchlorat. Nadel förmige Prismen. Leicht löslich in Wasser; löslich in Alkohol. Kryoskopisches Verhalten und Leitfähigkeit: B., *G.* 38 I, 366, 373. Die wäbr. Lösung zersetzt sich in der Hitze. —  $Hg(CN)(NO_3)$  (PRUSSIA, *G.* 28 II, 115; BORELLI, *G.* 38 I, 386; vgl. DESOSSES, *Berzelius' Jahresberichte* 11, 188). Farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol (P.). Die wäbr. Lösung wird durch Silbernitrat nicht gefällt (B.). Kryoskopisches Verhalten: B. Leitfähigkeit: B. Zur Konstitution vgl. B., *G.* 38 I, 363, 387. —  $2Hg(CN)_2 + HNO_3$  (K. A. HOFMANN, H. WAGNER, *B.* 41, 1634). Farblose Nadeln. Die wäbr. Lösung reagiert stark sauer. Verpufft beim Erhitzen. —  $2Hg(CN)_2 + (C_2H_5)_2SCl$  (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2289). Nadeln. F: 100–101°. —  $2Hg(CN)_2 + KOH + H_2O$  (K. A. HOFMANN, H. WAGNER, *B.* 41, 320). B. Man löst 13 g Mercuricyanid in einer Lösung von 13 g Kaliumhydroxyd in 20 cem Wasser bei 40° und läßt bei 5° auskrystallisieren. Farblose Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. Silbernitrat fällt sofort Silbercyanid. —  $HgC_2O_4 \cdot N_2 + KCN$  (Verbindung von Knallquecksilber und Kaliumcyanid) (STEINER, *B.* 9, 786). Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. Verdünnte Mineralsäuren fällen freies Knallquecksilber. —  $2Hg(CN)_2 + HgCl_2 + 2CuCN$  (VARET, *C. r.* 110, 148; *A. ch.* [7] 8, 270). Lilafarbener, krystallinischer Niederschlag. Wird durch Wasser und Ammoniak zersetzt. —  $2Hg(CN)_2 + HgBr_2 + 2CuCN$  (VARET, *C. r.* 110, 147; *A. ch.* [7] 8, 272). Lilafarbener Niederschlag. —  $Hg(CN)_2 + 2HgO + 7AgCN$  (BLOXAM, *Chem. N.* 48, 161). Krystallinisch. —  $Hg(CN)NO_3 + Hg(OH)NO_3 + 10AgCN$  (F. W. SCHMIDT, *Z. a. Ch.* 9, 424). Pulvriger Niederschlag. —  $2Hg(OH)NO_3 + 2AgCN + 4Ag_2O + 3NH_4CN$  (F. W. SCHMIDT, *Z. a. Ch.* 9, 429). Seidenglänzende Blättchen. —  $4Hg(CN)(OH) + 3AgCN + 2Ag_2O + NH_4CN + \frac{1}{2}H_2O$  (F. W. SCHMIDT, *Z. a. Ch.* 9, 430). Gelblicher Niederschlag. — Mercurichromicyanid s. S. 51 Z. 27 v. unten. — Mercurikobaltcyanid s. S. 55 Z. 20 v. unten.

**Fe** Ferrocyanide. Das einfache Ferrocyanid  $Fe(CN)_6$  ist nicht bekannt (FRESSENIUS, *A.* 106, 216; STÄDELER, *A.* 151, 1; K. A. HOFMANN, *A.* 352, 55; vgl.: BERZELIUS, *A. ch.* [2] 15, 227; POSSELT, *A.* 42, 166; ASCHOFF, *J.* 1861, 339; CONBOY, *C.* 1898 I, 917; BROWNING, *Soc.* 77, 1234). Das auf Zusatz von Alkalicyanid zu einer Ferrosalzlösung im ersten Augenblicke entstehende, lösliche Ferrocyanid polymerisiert sich sofort und nimmt noch Alkalicyanid auf nach dem Schema  $[Fe(CN)_6] \cdot Fe(CN)_6 \cdot 2Me \cdot CN$ , woraus durch Umlagerung und Oxydation das schwerlösliche, blaue  $Fe^{III}Me[Fe(CN)_6]$  hervorgeht (H., *A.* 352, 62; vgl. STÄDELER). Dieses Salz gehört zur Klasse der äußerst beständigen Ferrocyanide vom Typus

*Stehen Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

$\text{Me}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , deren Kationen  $\text{Me}^+$  durch andere leicht substituierbar sind, während das Eisen mit dem Cyan zum komplexen Anion  $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$  verbunden ist und deshalb weder durch Alkalien, noch durch Alkalisulfide gefällt wird. Die Ferrocyanide lassen sich durch verschiedene Oxydationsmittel leicht in die gleichfalls komplexen Ferricyanide überführen; beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzen sie sich teilweise unter Entwicklung von Cyanwasserstoff. — Die Ferrocyanide mit farblosen Kationen sind meist hellgelb gefärbt. Potentialmessungen der Gemische von Ferro- und Ferricyaniden: SCHAUM, *Z. El. Ch.* 5, 318; SCHAUM, VON DER LINDE, *Z. El. Ch.* 9, 406. Nachweis und qualitative Trennung der Ferrocyanide von den Ferricyaniden und Rhodaniden: BROWNING, PALMER, *Z. a. Ch.* 54, 315. Gewichtsanalytische Bestimmung: ROSE, *Fr.* 1, 196, 298; vgl. BORELLI, *G.* 37 1, 434. Maßanalytische Bestimmung: DE HAEN, *A.* 90, 160; GINTL, *Z.* 1867, 572.

$\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (Ferrocyanwasserstoff) (BERZELIUS, *A. ch.* [2] 15, 242; POSSELT, *A.* 42, 164; LIEBIG, *A.* 87, 127; BROWNING, *Soc.* 77, 1233; vgl. auch ROBIQUET, *A. ch.* [2] 44, 286). *Darst.* Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure in kleinen Portionen, löst den trocknen Niederschlag in Alkohol und fällt die Lösung mit Äther (vgl. auch WILLIAMSON, *A.* 57, 239). — Hellgelbe Blättchen. 100 Tle. Wasser von  $14^\circ$  lösen 15 Tle. Säure (JOANNIS, *C. r.* 94, 725; *A. ch.* [5] 26, 514); die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. Leicht löslich in Alkohol. Bildungs-wärme: BERTHELOT, *C. r.* 91, 83; JOA. Neutralisationswärme: BERTH., *C. r.* 78, 1087; JOA.; MULLER, *C. r.* 129, 962; *A. ch.* [7] 20, 382; CHRÉTIEN, GUINCHANT, *C. r.* 137, 66. Leitfähigkeit: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 307. — Gibt bei vorsichtigem Erwärmen an der Luft Cyanwasserstoff ab und wird blau (BROWNING, *Soc.* 77, 1234; vgl.: POSSELT, *A.* 42, 166; RAMMELSBURG, *A.* 64, 299; *Ann. d. Physik* 73, 97; ÉTARD, BÉMONT, *C. r.* 99, 973); schneller erfolgt dieser Übergang in wäßr. (BERZELIUS; E., B., *C. r.* 99, 1024) oder alkoh. Lösung (REIMANN, CARIUS, *A.* 113, 39). Liefert beim Erhitzen in wäßr. Lösung unter Luftabschluß Cyanwasserstoff und Ferroferrocyanid  $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , bei Gegenwart von Ferrochlorid anscheinend ein Gemenge von Ferroferrocyanid mit etwas Ferrowasserstoffferrocyanid  $\text{FeH}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , bei Gegenwart von Ferrochlorid und Kaliumchlorid aber Ferrokaliunferrocyanid, und zwar bei großem Überschuß von Ferrochlorid  $\text{Fe}_2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (MÜLLER, TREADWELL, *J. pr.* [2] 80, 170; vgl.: E., B., *C. r.* 99, 1024; Brow., *Soc.* 77, 1234; K. A. HOFMANN, HEINE, HÖCHTLEN, *A.* 337, 25). Chemisches Gleichgewicht zwischen Ferro- und Ferricyanwasserstoff: PRUD'HOMME, *Bl.* [3] 29, 1009. Bildet mit organischen Basen krystallinische Verbindungen (vgl.: BARTH, *B.* 8, 1484; E. FISCHER, *A.* 190, 184; WURSTER, ROSE, *B.* 12, 1824; EISENBERG, *A.* 205, 265; HIORT-DAHL, *Z. Kr.* 11, 251); die sauren ferrocyanwasserstoffsäuren Salze der tertiären Amine sind sehr wenig löslich in Wasser (F.; W., R.), worauf man eine Trennung der tertiären Amine von den primären und sekundären gründen kann.

*Verbindungen aus Ferrocyanwasserstoff und Schwefelsäure:* CHRÉTIEN, *C. r.* 141, 37; vgl. BERZELIUS, *A. ch.* [2] 15, 253. 1. Additionelle Verbindungen.  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 5\text{H}_2\text{SO}_4$ . *B.* Auf Zusatz von so viel Wasser zu einer kalt gesättigten Lösung von Ferrocyanwasserstoff in konz. Schwefelsäure, daß die entstehende Trübung eine bleibende wird. Äußerst unbeständige Nadeln. —  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 7\text{H}_2\text{SO}_4$ . *B.* Auf Zusatz von ca. 5 ccm Wasser zu 100 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Ferrocyanwasserstoff in konz. Schwefelsäure. Äußerst unbeständige Tafeln. — 2. Atomistische Verbindungen.  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$  (Sulfosäure des Ferrocyanwasserstoffs). *B.* Man erhitzt eine Lösung von 30 g Ferrocyanwasserstoffsäure in 100 ccm konz. Schwefelsäure eine Stunde auf  $100^\circ$  bis  $110^\circ$ , läßt die sich beim Erkalten abscheidenden Blättchen der Verbindung  $2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3\cdot\text{SO}_3\text{H} + 7\text{H}_2\text{SO}_4$  so lange auf porösen Platten an feuchter Luft liegen, bis sich das Gewicht nicht mehr ändert, nimmt den Rückstand in Äther auf und engt die Lösung zur Sirupdicke ein. Farblose, mikroskopische Krystalle; beständig an feuchter Luft. Wird durch Alkalien zersetzt. Liefert beim Sättigen mit Bariumcarbonat infolge einer spontanen Zersetzung des zunächst entstehenden Bariumsalzes durch Wasser Barium-sulfit, -oxyferrocyanid und -ferroferrocyanid. —  $2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3\cdot\text{SO}_3\text{H} + 7\text{H}_2\text{SO}_4$ . Bildung s. o. Farblose Blättchen; sehr unbeständig an feuchter Luft. —  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_2 > \text{SO}_2$  (Sulfurylferrocyanid). *B.* Als Verbindung  $2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_2 > \text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  durch einstündiges Erhitzen einer Lösung von 35 g Ferrocyanwasserstoffsäure in 100 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen konz. und rauchender Schwefelsäure auf  $100-110^\circ$ . Nadeln. Spaltet sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff gemäß der Gleichung  $2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_2 > \text{SO}_2 + \text{O} = \text{Fe}(\text{CN})_6\text{SO}_2 + \text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_3\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . —  $2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_2 > \text{SO}_2 + 3\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Bildung s. o. —  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{SO}_2$ . *B.* Durch spontane Zersetzung des Sulfurylferrocyanids an der Luft; man nimmt in Äther auf und verdampft zur Sirupdicke;  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{SO}_2$  krystallisiert als die weniger lösliche Verbindung zuerst aus. Gelbliche Krystalle; beständig an feuchter Luft. Liefert bei der Einw. von Alkalien Oxyferrocyanide.

Ferrocyanwasserstoff bildet mit organischen Sauerstoffverbindungen verschiedener Körperklassen additionelle Produkte (Oxoniumsalze) (DOLLFUS, *A.* 65, 224; BUFF, *A.* 91, 253; ÉTARD, BÉMONT, *C. r.* 99, 973; FREUND, *B.* 21, 931; BAAYER, VILLIGER, *B.* 34, 2679, 3612; *B.* 35, 1201; CHRÉTIEN, GUINCHANT, *C. r.* 138, 1673. Vgl. MC INTOSH, *Am. Soc.* 30,

*Stehende Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

1097). — Aus einer Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure in Methylalkohol scheiden sich beim Abkühlen bei  $-33^\circ$  schmelzende Krystalle aus, die auf 1 Mol. Säure ca. 10 Mol. Krystallalkohol enthalten (MC INTOSH, *Am. Soc.* 30, 1101). —  $H_4[Fe(CN)_6] + 4CH_3 \cdot OH + 2(CH_3 \cdot OH + HCl)$  (FREUND, *B.* 21, 934; vgl. BAEYER, VILLIGER, *B.* 35, 1203). B. Beim Einleiten von HCl in eine methylalkoholische Lösung von Ferrocyanwasserstoff. Nadeln. Sehr leicht zersetzlich. — Ferrocyanwasserstoff gibt mit Äthylalkohol beim Verdunstenlassen über  $CaCl_2$  die Verbindung  $H_4Fe(CN)_6 + 3C_2H_5O$  in großen Tafeln. Sehr unbeständig, zerfällt an der Luft (BAEYER, VILLIGER, *B.* 35, 1203). — Aus einer Lösung von Ferrocyanwasserstoffsäure in Äthylalkohol scheiden sich beim Abkühlen scharf bei  $-45^\circ$  schmelzende Krystalle aus, die auf 1 Mol. Säure ca. 10 Mol. Krystallalkohol enthalten (MC INTOSH, *Am. Soc.* 30, 1100). —  $H_4[Fe(CN)_6] + 4C_2H_5 \cdot OH + 2(C_2H_5 \cdot OH + HCl)$  (BUFF, *A.* 91, 253; FREUND, *B.* 21, 932; vgl. BAEYER, VILLIGER, *B.* 35, 1203). Krystalle, die sich leicht zersetzen; bei längerem Stehen an der Luft hinterbleibt Ferrocyanwasserstoff (F.). Löslich in Wasser und Alkohol (F.). Liefert mit Ammoniak  $(NH_4)_4[Fe(CN)_6] + 2NH_4Cl$ . — Tetraäthylferrocyanid  $(C_2H_5)_4Fe(CN)_6$  s. bei Propionitril, Syst. No. 162. —  $H_4[Fe(CN)_6] + 4C_3H_7 \cdot OH + 2(C_3H_7 \cdot OH + HCl)$  (FREUND, *B.* 21, 934). Nadeln. —  $H_4[Fe(CN)_6] + 4C_3H_7 \cdot OH + 2(C_3H_7 \cdot OH + HCl)$  (FREUND, *B.* 21, 935). —  $H_4[Fe(CN)_6] + 2C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$  (ÉTARD, BÉMONT, *C. r.* 99, 973; BROWNING, *Soc.* 77, 1234; *B.* 35, 93; BAEYER, VILLIGER, *B.* 34, 2688; 35, 1205; CHRÉTIEN, GUINCHANT, *C. r.* 136, 1675. Vgl.: POSSELT, *A.* 42, 164, 165; DOLLFUS, *A.* 65, 224; MC INTOSH, *Am. Soc.* 30, 1097, 1098). Ferrocyanwasserstoffsäure verbindet sich, unter einer Glasglocke mit Ätherdämpfen zusammengebracht, unter Aufquellen mit 2 Mol. Äther (E., BÉ.; BR.; BAEY., V.; CH., G.); jedoch kann sich die Verbindung nur dann bilden und wieder zersetzen, wenn ein Katalysator, z. B. Wasserdampf, zugegen ist (CH., G.). Bildungswärme: CH., G., *C. r.* 137, 66. Die Verbindung kann bei  $0^\circ$  bis zu 0,71 Mol. Äther aufnehmen (vgl. BAEY., V., *B.* 35, 1205) und damit eine feste Lösung bilden (vgl. MC INTOSH), deren Konzentration mit der Temperatur und Tension der die Atmosphäre bildenden Ätherdämpfe schwankt (CH., G.). —  $H_4[Fe(CN)_6] + CH_3 \cdot OH + C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$  (BAEYER, VILLIGER, *B.* 35, 1206; vgl. MC INTOSH, *Am. Soc.* 30, 1097, 1101). Blättchen. Leicht zersetzlich. —  $H_4[Fe(CN)_6] + 4C_3H_5 \cdot OH$  (CHRÉTIEN, GUINCHANT, *C. r.* 136, 1675). B. Man setzt die freie Ferrocyanwasserstoffsäure in Gegenwart eines Katalysators den Dämpfen des Allylalkohols aus. Krystallinisch. — Ferrocyanwasserstoff gibt mit Aceton keine Verbindung, sondern nur eine feste Lösung (MC INTOSH, *Am. Soc.* 30, 1098; vgl.: BAEYER, VILLIGER, *B.* 35, 1206; CHRÉTIEN, GUINCHANT, *C. r.* 136, 1675; 137, 67).

Ammoniumferrocyanide. Lösliches Ammoniumferrocyanid  $(NH_4)_4[Fe(CN)_6] + 3H_2O$  (BERZELIUS, *A. ch.* [2] 15, 226; BUNSEN, *Berzelius' Jahresberichte* 16, 129; ÉTARD, BÉMONT, *C. r.* 100, 110). B. Durch Sättigen von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Ammoniak. Isomorph dem gelben Blutlaugensalz (BUNSEN). Bildungs- und Lösungswärme: JOANNIS, *C. r.* 94, 726; *A. ch.* [5] 26, 516. Zersetzung beim Erhitzen: É., B., *C. r.* 99, 974. Die wäbr. Lösung zersetzt sich leicht unter Abspaltung von Ammoniumcyanid (BERZELIUS; É., B.) und Bildung von ammoniakalischem Berlinerblau  $Fe^{III}(NH_4)[Fe^{II}(CN)_6] + H_2O$  (K. A. HOFMANN, *A.* 352, 56). — Unlösliches Ammoniumferrocyanid hat die empirische Zusammensetzung  $[2NH_4CN, Fe(CN)_2]$  (vermutlich  $(NH_4)_4[Fe(CN)_6] + Fe(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ ) (HAND, *Z. Ang.* 18, 1104; vgl. OST, KIRSCHTEN, *Z. Ang.* 18, 1323). B. Man versetzt 125 ccm einer oxydfreien Ferrosulfatlösung (56,6 g Fe im Liter) mit 20 ccm Ammoniak (0,910); zu der Fällung fügt man unter Luftabschluß allmählich ein Gemisch von 75 ccm Blausäure (93,5 g Blausäure im Liter) und 20 ccm konz. Ammoniak. Gelblichrot; amorph. — Die Ammoniumferrocyanide entstehen bei der Darstellung des gelben Blutlaugensalzes  $K_4[Fe(CN)_6] + 3H_2O$  (s. d.) aus der „Cyanwäsche“ als Zwischenprodukte. —  $(NH_4)_4[Fe(CN)_6] + 2NH_4Cl + 3H_2O$  (ÉTARD, BÉMONT, *C. r.* 100, 110; vgl. BUNSEN, *Berzelius' Jahresberichte* 16, 128). Hellgelbe Krystalle (B.). Trigonal (BUNSEN, vgl. GROTH, *Ch. Kr. I.* 328; GRAILICH, vgl. GROTH, *Ch. Kr. I.* 328). Leicht löslich in Wasser (B.). Zersetzt sich leicht in Ammoniumcyanid und Ferrochlorid. —  $(NH_4)_4[Fe(CN)_6] + 2NH_4Br + 3H_2O$  (HIMLY, BUNSEN, *Ann. d. Physik* 38, 208). Weingelbe trigonale Krystalle.

$Li_2[Fe(CN)_6] + 9H_2O$  (WYROUBOW, *A. ch.* [4] 16, 291). Monokline Prismen; äußerst zerfließlich. Triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] 15, 540). —  $Li_2(NH_4)_2[Fe(CN)_6] + 3H_2O$  (WYROUBOW, *A. ch.* [4] 21, 274). Monoklin prismatisch. Die wäbr. Lösung zersetzt sich beim Erwärmen.

$Na_4[Fe(CN)_6] + aq$  (BUNSEN, *Ann. d. Physik* 36, 413; WEITH, *A.* 147, 329; WYROUBOW, *A. ch.* [4] 16, 288; PEBAL, *A.* 233, 165; K. A. HOFMANN, *Z. a. Ch.* 10, 269; CONROY, *C.* 1898 I, 982; ERLWEIN, *Z. Ang.* 18, 533; Buchsweiler Minen, D. R. P. 155806, *C.* 1904 II, 1525; D. R. P. 169292, *C.* 1906 I, 1304. Vgl.: MARTIUS, *J. pr.* [1] 97, 502; REINDEL, *J. pr.* [1] 102, 43; DE VIGNE, *B.* 17 Ref., 244; CONROY, *C.* 1898 I, 918). Darst. Aus Calciumferrocyanid und Natriumchlorid (Buchsweiler Minen). 100 g Wasser lösen bei  $20^\circ$  17,87 Tle., bei  $60^\circ$  42,5 Tle., bei  $98,5^\circ$  63 Tle. wasserfreies Salz (CONROY). Krystallisiert als  $Na_4[Fe(CN)_6] + 10H_2O$  (BUNSEN; PEBAL; HOFMANN; CONROY; ERLWEIN; vgl. WEITH) in farblosen

**Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.**

klinorhombischen (BUNSEN; vgl. KENNGOTT, A. 147, 330; v. LANG, A. 233, 165) Nadeln oder als  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 12\text{H}_2\text{O}$  (WYROUBOW; HOFMANN; vgl. PEBAL) in gelben monoklin prismatischen (WYROUBOW) Krystallen.

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (Kaliumferrocyanid, Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz). Zur Geschichte vgl. BRENNEMAN, *Am. Soc.* 11, 4. — B. Aus Ferrohydroxyd, sowie aus Schwefeleisen und anderen Ferrosalzen durch Behandlung mit Kaliumcyanid (LIEBIG, A. 38, 26; HÄLDLEN, FRESSENIUS, A. 43, 133; vgl. auch BRUNNQUELL, J. 1856, 795). Aus Ferrihydroxyd und überschüssigem Kaliumcyanid (WISLICENUS, referiert in A. 147, 325; vgl. SKRAUP, A. 189, 377). Beim Kochen von Kaliumcyanidlösung mit (kohlenstoffhaltigem) Eisen (GEIGER, A. 1, 49, 51, 52; LIEBIG, A. 38, 26; ZINCKEN, BROMEIS, J. pr. [1] 25, 249; DE ROMILLY, C. r. 65, 866; PLAYFAIR, C. 1891 II, 399; MOÏSE, D. R. P. 91 708; C. 1897 II, 156; VIDAL, D. R. P. 95340; C. 1898 I, 542; LANCE, DE BOURGADE, C. 1899 I, 766; vgl. BROCHET, PETIT, Bl. [3] 31, 742). Aus Rhodaniden durch Erhitzen mit Eisen in Gegenwart von Ferrochlorid und darauffolgende Behandlung des entstandenen Cyaneisen-Produktes mit Alkali (TSCHERNIAK, GÜNZBURG, B. 12, 141; CONROY, C. 1898 I, 917). Bildung aus anderen Ferrocyanverbindungen: SCHWARTZ, Bl. [2] 12, 167; GROSSMANN (Cyanide Syndikate, D. R. P. 150551; 153358; C. 1904 I, 1114; II, 574; PETRI, D. R. P. 212698; C. 1909 II, 764; vgl.: BERZELIUS, A. ch. [2] 15, 261; CONROY, C. 1898 I, 918. Bei der Elektrolyse von Kaliumcyanid mittels Wechselstroms an Eisenelektroden (BROCHET, PETIT, Bl. [3] 31, 744). — Darst. (s. auch S. 33 unter Nr. 1 und 2). Früher gewann man das Salz durch Schmelzen tierischer Abfälle (namentlich Blut; daher die Bezeichnung „Blutlaugensalz“) mit Eisen und Pottasche in eisernen Tiegeln, Auslaugen der Schmelze mit Wasser und Umkrystallisieren der abgeschiedenen Krystalle (LIEBIG, A. 38, 21). Die Schmelze enthält noch kein fertiges Blutlaugensalz; dieses bildet sich vielmehr erst beim Auslaugen (GEIGER, A. 1, 49, 51, 52; LIEBIG, A. 38, 21, 23; REIMANN, J. pr. [1] 60, 262). Fabrikation und Ausbeute nach diesem Verfahren: HABICH, J. 1856, 794; BRUNNQUELL, J. 1856, 794; KARMRODT, J. 1857, 625; NÖLLNER, A. 108, 8; R. HOFFMANN, A. 113, 81. Heute gewinnt man das Salz fast ausschließlich aus den Produkten, die sich bei der Reinigung des Leuchtgases in erheblichen Mengen ergeben; hervorzuheben sind folgende Verfahren: 1. Darstellung aus der erschöpften Gasreinigungsmasse, die z. T. aus Ferriferrocyaniden besteht, von welchen man durch mehrfache Umsetzungen zum Blutlaugensalz gelangt (GAUTIER, BOUCHARD, zitiert nach H. KÖHLER, „Die Industrie der Cyanverbindungen“ [Braunschweig 1914], S. 83; KUNHEIM, ZIMMERMANN, B. 17 Ref., 243 u. a.). 2. Darstellung aus dem Cyanschlamme, den man erhält, wenn man das rohe Gas durch eine 25–30%ige Ferrosulfatlösung oder durch alkalische Suspensionen von Ferrohydroxyd schickt (KNOBLAUCH, D. R. P. 41930; BUEB, D. R. P. 112459; C. 1900 II, 827; NAUSS, C. 1903 I, 265, 1054; FELD, C. 1903 I, 264, 1054; C. 1904 I, 766, 907; D. R. P. 151820; C. 1904 II, 381; D. R. P. 162419; C. 1905 II, 1209; D. R. P. 178635; C. 1907 I, 859; KÖRTING, C. 1904 I, 616; GUTKNECHTS Erben, D. R. P. 170906; C. 1906 II, 381; PETRI, D. R. P. 188902; C. 1907 II, 1285). Näheres über die technische Darstellung s.: BERTELSMANN, „Der Stickstoff der Steinkohle“ (AHRENS' chem.-techn. Vorträge, Bd. 9 [1904], S. 329, 383) und „Die Technologie der Cyanverbindungen“ [München-Berlin 1906]; KÖHLER, „Die Industrie der Cyanverbindungen“ [Braunschweig 1914]. — Hellgelbe Krystalle. Monoklin prismatisch (WYROUBOW, A. ch. [4] 18, 294; DUFET, Z. Kr. 27, 613; vgl. BRAUNS, Z. Kr. 12, 313). Ist triboluminescent (GERNEZ, A. ch. [8] 15, 540).  $D^{18}$ : 1,8988 (DEWAR, Chem. N. 91, 218).  $D^{15}$ : 1,833 (THOMSON, zitiert von SCHIFF, A. 113, 199), 1,860 (SCHIFF, A. 113, 199);  $D^{10}$ : 1,723 (BRILL, EVANS, Soc. 93, 1445); über Dichtebestimmungen s. auch BIGNET, J. 1861, 15. Dichte der wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration bei 15°: SCHIFF, A. 113, 199; JONES, BASSETT, Am. 34, 313; JONES, Ph. Ch. 55, 416; Dichte der gesättigten wäßr. Lösung bei 15°: 1,14409 (MICHEL, KRAFFT, A. ch. [3] 41, 482). Leicht löslich in Wasser; die bei 15° gesättigte wäßr. Lösung enthält 258,775 g im Liter (M., K., A. ch. [3] 41, 482). Unlöslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, KRAUS, Am. 20, 824). Unlöslich in Methylacetat (NAUMANN, B. 42, 3790). Gefrierpunktmessungen in wäßr. Lösungen: JONES, BASSETT, Am. 34, 313; JONES, Ph. Ch. 55, 416. Molekulares Lösungsvolum: TRAUBE, Z. a. Ch. 8, 36, 74. Die verschiedenen Flächen eines Krystalls zeigen verschiedene Lösungsgeschwindigkeit (KÖRBS, Z. Kr. 43, 449). Absorptionsspektrum: JONES, STRONG, C. 1909 II, 961. Bildungswärme: BERTHELOT, C. r. 78, 1093; C. r. 91, 83. Lösungswärme: BER., C. r. 78, 1087. Spezifische Wärme für das wasserfreie Salz und das Trihydrat: SCHOTTKY, C. 1909 II, 1113. Magnetisierungskoeffizient: MESLIN, C. r. 140, 782. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, Ph. Ch. 1, 540; VAN'T HOFF, REICHER, Ph. Ch. 3, 200; JONES, BASSETT, Am. 34, 311; JONES, WEST, Am. 34, 391; JONES, Ph. Ch. 55, 415; NOYES, JOHNSTON, Am. Soc. 31, 987. Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit: JONES, WEST, Am. 34, 391; NOYES, JOHNSTON, Am. Soc. 31, 987; JOHNSTON, Am. Soc. 31, 1010. Relative Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen: KISTIAKOWSKI, Z. 33, 612; C. 1902 I, 11. — Die wäßrige Lösung wird durch Licht unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zersetzt (SCHÖNBEIN, Ann. d. Physik 67, 87; MATUSCHEK,

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

*Ch. Z.* 25, 565, 601; HABER, *Z. El. Ch.* 11, 846; FOSTE *Soc.* 89, 912). Das kry-  
stallisierte Kaliumferrocyanid wird durch vorsichtiges Erhitzen wasserfrei und stellt  
dann ein weißes Pulver dar. Bei starkem Erhitzen zersetzt sich Kaliumferrocyanid  
vollständig (BERZELIUS, *A. ch.* [2] 15, 244; GEIGER, *A.* 1, 46; RAMMELBERG, *A.* 64,  
299; *Ann. d. Physik* 73, 100; TERREIL, *C. r.* 82, 455; ÉTARD, BÉMONT, *C. r.* 100, 108);  
bei schwachem Erhitzen unter Luftabschluß zersetzt es sich zunächst in Kaliumcyanid  
und Ferrokaliumpferrocyanid (É., B., *C. r.* 100, 108). Elektrolytische Oxydation: SCHÖN-  
BEIN, *J. pr.* [1] 30, 146; SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305; v. HAYEK, *Z. a. Ch.* 39,  
240; BROCHET, PETIT, *C. r.* 139, 855. Wird durch Oxydationsmittel in Kaliumferricyanid  
 $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$  übergeführt (S. 83). Gibt mit Jod  $K_3[Fe^{III}(CN)_6] + KI$  (S. 84). Salpeter-  
säure erzeugt zunächst Kaliumferricyanid und dann Kaliumnitroprussid  $K_2[Fe(CN)_5(NO)]$   
(S. 87). Reaktion mit Phenylhydrazin: GUTHRIE, *Z. a. Ch.* 41, 61. Chemisches Gleich-  
gewicht zwischen Kaliumferro- und -ferricyanid in Gegenwart von Alkalien: PRUD'HOMME,  
*Bl.* [3] 29, 1010. Einw. von Fluor: MOISSAN, *A. ch.* [6] 24, 259. Die wäbr. Lösung löst  
metallisches Gold auf (BAGRATON, *J. pr.* [1] 31, 368). Liefert beim Erhitzen mit schwachen  
Säuren Cyanwasserstoff und Ferrokaliumpferrocyanid  $FeK_2[Fe(CN)_6]$  (S. 77). Genau unter-  
sucht wurde die Reaktion mit Schwefelsäure. Konz. Schwefelsäure (wasserfrei) erzeugt  
Kaliumdisulfat und Ferrocyanwasserstoffsäure (vgl. auch ROSE, *Fr.* 1, 194); Schwefelsäure von  
der Konzentration  $H_2SO_4 + 2H_2O$  führt bei 180° den ganzen Cyangehalt in Kohlenoxyd  
über;  $H_2SO_4 + 4H_2O$  erzeugt neben Kohlenoxyd Ferrokaliumpferrocyanid und freie Cyan-  
wasserstoffsäure;  $H_2SO_4 + 10H_2O$  endlich bildet nur Cyanwasserstoffsäure (ADIE, BROWNING,  
*Soc.* 77, 150). Beim Behandeln mit Ammoniumchloridlösung entsteht bei gewöhnlicher  
Temperatur  $K(NH_4)_3[Fe(CN)_6] + 2NH_4Cl$  (ÉTARD, BÉMONT, *C. r.* 108, 109), beim Kochen  
dagegen je nach den Versuchsbedingungen  $K(NH_4)_3H[Fe(CN)_6] + 2NH_4Cl$ , Ferrokaliump-  
ferrocyanid oder sogenanntes Glaukocyferrocyanid (É., B., *C. r.* 100, 109, 275; vgl. WYROUBOW,  
*A. ch.* [4] 16, 284). Einw. von Natriumthiosulfat: FROEHDE, *Ann. d. Physik* 119, 319.  
Wird beim Kochen mit Quecksilberoxyd quantitativ in Mercuricyanid umgewandelt, während  
Ferrihydroxyd neben Quecksilber ausfällt (ROSE, *Fr.* 1, 299; vgl. PREUSS, *A.* 29, 324); gibt  
mit Mercurichlorid in neutraler bzw. saurer Lösung Quecksilbercyanid bzw. freien Cyan-  
wasserstoff (FELD, D. R. P. 141024; *C.* 1903 I, 1105). Gibt beim Mischen mit Ferrochlorid  
Gemische der Ferrokaliumpferrocyanide  $FeK_2[Fe(CN)_6]$  und  $Fe_2K_3[Fe(CN)_6]_3$  (MÜLLER, TREAD-  
WELL, *J. pr.* [2] 80, 172; vgl. ASCHOFF, *J.* 1861, 340). Einw. auf die ammoniakalischen  
Lösungen einiger Schwermetallsalze: VITALI, *C.* 1906 II, 1780; GROSSMANN, *Ch. Z.* 31, 37.  
Einw. von Äthyljodid: GUILLEMAND, *C. r.* 144, 327; *Bl.* [4] 1, 533; *A. ch.* [8] 14, 388. —  
Ist ungiftig (AUTENRIETH, *Ar.* 231, 102; GANASSINI, *C.* 1905 I, 1268). Verhindert in  $1/100$ -  
molarer Lösung die Koagulation des Blutes (LARGUIER DES BANCELS, *C. r.* 147, 266). —  
Dient in der Technik zur Darstellung anderer Cyanverbindungen, besonders der Berlinerblau,  
sowie für Zwecke der Färberei und zum Härten von Stahl; über die frühere Verwendung  
in der Sprengtechnik („weißes“ Schießpulver) vgl. AUGENDRE, *C. r.* 30, 179; POHL, *J. pr.* [1]  
82, 160. — Dient zur maßanalytischen Bestimmung (vgl.: GAY-LUSSAC, *A.* 18, 41; LUCKOW,  
*Ch. Z.* 15, 1491; 16, 164, 835, 1428, 1449; des Zinks (GALETTI, *Fr.* 4, 213; FAHLBERG, *Fr.*  
13, 379; LYTE, *Chem. N.* 31, 222; MOLDENHAUER, *Ch. Z.* 13, 1220; 15, 223; DONATH, HATTEN-  
SAUR, *Ch. Z.* 14, 323; BLUM, *Fr.* 29, 271; STONE, *Am. Soc.* 17, 473; DE KONINK, PROST,  
*Z. Ang.* 9, 460, 564; RUPP, *Ar.* 241, 332; *Ch. Z.* 33, 3; WARING, *Am. Soc.* 26, 4; MILLER,  
FALK, *Am. Soc.* 26, 958; vgl.: MILLER, *Am. Soc.* 18, 1100; MILLER, MATHEWS, *Am. Soc.*  
19, 457, des Mangans (MOLDENHAUER, *Ch. Z.* 13, 1220; BLUM, *Fr.* 25, 519; 30, 284; RUPP,  
*Ar.* 241, 334; vgl. MILLER, *Am. Soc.* 18, 1101; MILLER, MATHEWS, *Am. Soc.* 19, 547), des  
Kupfers (GALETTI, *Fr.* 4, 213; DONATH, HATTENSAUR, *Ch. Z.* 14, 324; LUCK, *Ch. Z.* 16, 835;  
RUPP, *Ar.* 241, 334), des Kobalts und des Nickels (RUPP, *Ar.* 241, 335). Gewichtsanalytische  
Bestimmung des gelben Blutlaugensalzes: ROSE, *Fr.* 1, 196, 299; vgl. WEITH, *C.* 1869, 382.  
Maßanalytische Bestimmung mittels Jods: RUPP, SCHIEDT, *B.* 35, 2430; vgl. GERDY, *C. r.*  
16, 26; mittels Kaliumpermanganats: DE HAEN, *A.* 90, 162; vgl. GINTL, *C.* 1867, 572;  
mittels Chromsäure: PRUD'HOMME, *Bl.* [3] 29, 1010. Quantitative Elektrolyse an Silber-  
anoden: HILDEBRAND, *Am. Soc.* 29, 447. — Kaliumferrocyanid + Kaliummanganocya-  
nid (DESCAMPS, *A. ch.* [5] 24, 186). Grüne Krystalle. Zersetzt sich mit Wasser. —  
 $K_4[Fe(CN)_6] + 3Hg(CN)_2 + 4H_2O$  (KANE, *A.* 35, 357; LOEWE, *J.* 1857, 273; vgl. FELD,  
D. R. P. 141024; *C.* 1903 I, 1105). Hellgelbe Krystalle. —  $K(NH_4)_3H[Fe(CN)_6] + 2NH_4Cl$  (?)  
(ÉTARD, BÉMONT, *C. r.* 100, 109). Hellgelbe Rhomboeder. —  $K(NH_4)_3[Fe(CN)_6] + 2NH_4Cl$   
(ÉTARD, BÉMONT, *C. r.* 100, 109). B. Entsteht aus konz. Lösungen von gelbem Blutlaugen-  
salz und Ammoniumchlorid in der Kälte. Gelbliche, stark lichtbrechende Krystalle. —  
 $K_2(NH_4)_2[Fe(CN)_6] + 3H_2O$  (REINDEL, *J. pr.* [1] 76, 342; *J. pr.* [1] 100, 9). Gelbe Tafeln;  
isomorph dem gelben Blutlaugensalz (PFAFF, *J. pr.* [1] 100, 9). Löslich in 3,5 Tln. Wasser  
von gewöhnlicher Temperatur (REINDEL, *J. pr.* [1] 100, 9). Geht beim Kochen mit Wasser  
und Braunstein in rotes Blutlaugensalz über (PLAYFAIR, *Soc.* 9, 128; vgl. R., *J. pr.* [1] 76,  
343). —  $K_3(NH_4)[Fe(CN)_6] + 3H_2O$  (REINDEL, *J. pr.* [1] 65, 451). B. Aus 20 Tln. rotem

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

Blutlaugensalz, 1 Tl. Glykose und überschüssigem Ammoniak. Hellgelbe Tafeln. Leicht löslich in Wasser; wird von heißem Wasser zersetzt. —  $K_2Li_2[Fe(CN)_6] + 3H_2O$  (WYROUBOW, *A. ch.* [4] 21, 274). Monoklin prismatisch (W.; DUFET, *C.* 1890 II, 542). Löslich in etwa 1,5 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Verliert bei  $110^\circ$  2 Mol. Wasser. —  $KNa_3[Fe(CN)_6] + 9$  oder  $12H_2O$  (REINDEL, *J. pr.* [1] 102, 43; *J. pr.* [1] 103, 106, 167; vgl. WYROUBOW, *Bl.* [2] 12, 99). Krystallinisch. Löslich in 4,4 Tln. Wasser von  $10^\circ$  (R., *J. pr.* [1] 103, 169). —  $K_2Na_2[Fe(CN)_6] + 8H_2O$  (REINDEL, *J. pr.* [1] 100, 6, 8; vgl. WYROUBOW, *Bl.* [2] 12, 101). Blaßgelbe rhomboedrische (PFAFF, *J. pr.* [1] 100, 6) Krystalle. Löslich in 1,5 Tln. kaltem Wasser. —  $K_2Na_2[Fe(CN)_6] + 4KNO_3$  (MARTIUS, *J. pr.* [1] 97, 502; vgl. WYROUBOW, *A. ch.* [4] 18, 288). Hellgelbe, trigonal skalenoeedrische (v. LANG, *J. pr.* [1] 97, 502) Krystalle. Leicht löslich in Wasser (ohne Zersetzung). Phosphoresciert beim Reiben oder Schütteln mit blaßgrünem Lichte. —  $K_3Na[Fe(CN)_6] + 3\frac{1}{2}H_2O$  (REINDEL, *J. pr.* [1] 65, 454; *J. pr.* [1] 102, 44). *B.* Beim Behandeln von rotem Blutlaugensalz mit Glykose und Natron. Glasglänzende Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Zum Krystallwassergehalt vgl. WYROUBOW, *Bl.* [2] 12, 101.

$Rb_4[Fe(CN)_6] + 2H_2O$  (PICCARD, *J. pr.* [1] 86, 459; WYROUBOW, *A. ch.* [4] 16, 307). Hellgelbe triklone (W.; vgl. P.) Krystalle. *D.*: 2,345 (W.). Sehr leicht löslich in Wasser (W.). —  $Rb_4[Fe(CN)_6] + 6H_2O$  (PICCARD, *J. pr.* [1] 86, 460). Gelblichweiße Krystalle, die sehr schnell verwittern. —  $RbK_3[Fe(CN)_6] + 3H_2O$  (WYROUBOW, *A. ch.* [4] 16, 307). Isomorph mit dem gelben Blutlaugensalz.

$Be_3[Fe(CN)_6] + 4Be(OH)_2 + 7H_2O$  (ATTERBERG, *J.* 1873, 258; vgl. TOCZYNSKI, *Z.* 1871, 276).

$Mg_2[Fe(CN)_6] + 6H_2O$  (BETTE, *A.* 22, 152; *A.* 23, 115). Feine Nadeln. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 540. Verbindung mit Ammoniak: BUNSEN, *A.* 16, 163. —  $Mg(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$  (BUNSEN, *A.* 16, 163, 164; ROBINSON, *Soc.* 95, 1354; vgl. SALZER, *B.* 19, 1697). Weiße Krystalle. Die gesättigte wäßr. Lösung enthält bei  $17^\circ$  2,48 g im Liter (R.). —  $MgK_2[Fe(CN)_6]$  (ROBINSON, *Soc.* 95, 1353). Tafeln. Die gesättigte wäßr. Lösung enthält bei  $17^\circ$  1,95 g im Liter. — Magnesiumkaliumammoniumferrocyanid: DAINS, *Am. Soc.* 29, 728; vgl. BROWN, *Soc.* 91, 1831; vgl. auch BUNSEN, *A.* 16, 163, 164.

$Ca_2[Fe(CN)_6] + 12H_2O$  (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 73, 102; WYROUBOW, *A. ch.* [4] 16, 301; WALKER, *Am. Soc.* 17, 927, 931; vgl.: BETTE, *A.* 22, 152; FELD, D. R. P. 144210, *C.* 1903 II, 695). Triklin (WYROUBOW; DUFET, *C.* 1901 II, 177). *D.*: 1,6798 (WYROUBOW). Löslich in 0,66 Tln. Wasser von  $90^\circ$  (WYROUBOW). Bildungs- und Lösungswärme: JOANNIS, *C. r.* 94, 727; *A. ch.* [5] 26, 518. Osmotischer Druck konz. Lösungen: EARL OF BERKELEY, HARTLEY, BURTON, *C.* 1909 I, 489. Leitfähigkeit und Ionisation: NOYES, JOHNSTON, *Am. Soc.* 31, 987. Zersetzt sich beim Erhitzen (BERZELIUS, *A. ch.* [2] 15, 245; RAMMELSBERG, *A.* 63, 299; *Ann. d. Physik* 73, 102). —  $Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$  (BROWN, *Soc.* 91, 1827; vgl. SALZER, *B.* 19, 1697). Prismenförmige Krystalle. Schwer löslich in Wasser; 100 ccm Wasser von  $15-17^\circ$  lösen 0,259 g. Seine Schwerlöslichkeit wird zur Abscheidung des Ferrocyanids bei der Verarbeitung erschöpfter Gasreinigungsmasse benutzt (KUNHEIM, ZIMMERMANN, D. R. P. 26884; *B.* 17 Ref., 243). —  $CaNa_2[Fe(CN)_6]$  (WYROUBOW, *A. ch.* [4] 21, 283; vgl. Buchsweiler Minen, D. R. P. 169292; *C.* 1906 I, 1304). Prismen. —  $CaK_2[Fe(CN)_6]$  (BROWN, *Soc.* 91, 1826). Weiße Prismen. Schwer löslich in Wasser; 100 ccm Wasser von  $15-17^\circ$  lösen 0,407 g. Seine Schwerlöslichkeit wird zur Abscheidung des Ferrocyanids bei der Verarbeitung erschöpfter Gasreinigungsmasse benutzt (K., Z., D. R. P. 26884; *B.* 17 Ref., 243; Buchsweiler Minen, D. R. P. 155806; *C.* 1904 II, 1525). — Calciumkaliumammoniumferrocyanide zeigen je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Zusammensetzung (BROWN, *Soc.* 91, 1830; vgl. DAINS, *Am. Soc.* 29, 728).

$Sr_2[Fe(CN)_6] + 8H_2O$  (BETTE, *A.* 22, 151; WYROUBOW, *A. ch.* [4] 16, 304; 21, 291). Triklin pinakoidal (W.). —  $Sr_2[Fe(CN)_6] + 15H_2O$  (BETTE, *A.* 22, 149; WYROUBOW, *A. ch.* [4] 16, 287). Monoklin hexagonal (W., *A. ch.* [4] 21, 271; vgl. *A. ch.* [4] 16, 288). Leicht löslich in Wasser. Verliert bei  $100^\circ$  14 Mol. Wasser (B., *A.* 22, 151). —  $SrK_2[Fe(CN)_6] + 3H_2O$  (WYROUBOW, *A. ch.* [4] 21, 276). Monoklin prismatische Krystalle. Schwer löslich in Alkohol. Verliert bei  $110^\circ$   $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. —  $SrCa[Fe(CN)_6] + 10H_2O$  (WYROUBOW, *A. ch.* [4] 21, 278). Triklin pinakoidale Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei  $80^\circ$  alles Wasser.

$Ba_2[Fe(CN)_6] + 6H_2O$  (BUNSEN, *Ann. d. Physik* 36, 416; WYROUBOW, *A. ch.* [4] 16, 291; WALKER, *Am. Soc.* 17, 927, 929; vgl.: BETTE, *A.* 22, 152; SCHULER, *J.* 1878, 330). Monoklin prismatisch (WYROUBOW). Löslichkeit: WA., *Am. Soc.* 17, 930. Bildungs- und Lösungswärme: JOANNIS, *C. r.* 94, 727; *A. ch.* [5] 26, 517. Leitfähigkeit und Ionisation: NOYES, JOHNSTON, *Am. Soc.* 31, 987. Zersetzung der wäßr. Lösung beim Erhitzen unter Luftabschluß: BERZELIUS, *A. ch.* [2] 15, 244. —  $BaK_2[Fe(CN)_6] + 3H_2O$  (BUNSEN, *Ann. d. Physik* 36, 415; WYROUBOW, *A. ch.* [4] 21, 279; HOWE, CAMPBELL, *Am. Soc.* 20, 32). Trigonal rhomboedrisch (B.; W.). Sehr wenig löslich in Wasser. — Bariumkaliumammoniumferrocyanid (DAINS, *Am. Soc.* 29, 728; vgl. BROWN, *Soc.* 91, 1831). —  $BaCa_2[Fe(CN)_6] +$

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

$3H_2O$  (HOWE, CAMPBELL, *Am. Soc.* 20, 33). Trigonal rhomboedrisch. Sehr wenig löslich in Wasser.

$Zn_2[Fe(CN)_6]$  + aq (SCHINDLER, *Philos. Magazine* 35, 71; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 73, 103; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 485; LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 836, 1429; vgl.: MILLER, *Am. Soc.* 17, 1100; DE KONINK, PROST, *Z. Ang.* 9, 464; MILLER, DANZIGER, *Am. Soc.* 24, 827; MILLER, FALK, *Am. Soc.* 26, 958). Weißer Niederschlag. Sehr wenig löslich in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, KRAUS, *Am.* 20, 830). Unlöslich in wäßr. Lösung von Natriumthiosulfat (DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 433). Bildungswärme: JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 519. Zersetzung beim Erhitzen: R., *A.* 64, 299; *Ann. d. Physik* 73, 103. Zinkferrocyanid findet Verwendung als Niederschlagsmembran; über deren Durchlässigkeit siehe: TAMMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 34, 299; *Ph. Ch.* 10, 255; WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 711, 719; MEERBURG, *Ph. Ch.* 11, 446; BECHHOLD, ZIEGLER, *Ann. d. Physik* [4] 20, 918; vgl. auch TAMMANN, *Ph. Ch.* 6, 237. Zum Krystallwassergehalt vgl.: RAMMELSBERG; LÖWENSTEIN, *Z. a. Ch.* 63, 125, 127. —  $Zn_2[Fe(CN)_6] + 3NH_3 + H_2O$  (BUNSEN, *A.* 16, 160). — Zinkkaliumferrocyanide zeigen je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Zusammensetzung (WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 485; LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 836, 1429; MILLER, *Am. Soc.* 17, 1101; DE KONINK, PROST, *Z. Ang.* 9, 464; STONE, INGEN, *Am. Soc.* 19, 542; MILLER, MATHEWS, *Am. Soc.* 19, 547; MILLER, DANZIGER, *Am. Soc.* 24, 823; MILLER, FALK, *Am. Soc.* 26, 952). —  $Zn_2K_2[Fe(CN)_6] + 2ZnK(NH_4)[Fe(CN)_6]$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 836, 1429). —  $Zn_2K_2[Fe(CN)_6] + 4Zn_2(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$  (MILLER, FALK, *Am. Soc.* 26, 957; vgl. WARING, *Am. Soc.* 26, 13).

$Cd_2[Fe(CN)_6]$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837; MILLER, *Am. Soc.* 24, 229, 232, 233). Unlöslich in neutraler Natriumthiosulfatlösung (DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 438). — Cadmiumammoniumferrocyanid: WYROUBOW, *A. ch.* [8] 10, 414; WARING, *Am. Soc.* 26, 13. — Cadmiumkaliumferrocyanide zeigen je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Zusammensetzung (HERMANN, *A.* 145, 237; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 449; MILLER, FISHER, *Am. Soc.* 23, 541; MILLER, *Am. Soc.* 24, 226; MILLER, FALK, *Am. Soc.* 26, 952). — Cadmiumkaliumammoniumferrocyanide zeigen je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Zusammensetzung (MILLER, FALK, *Am. Soc.* 26, 952).

$Cu_2[Fe(CN)_6]$  (SCHULZ, *J. pr.* [1] 68, 261). B. Durch Zersetzung von Cuprokaliumferrocyanid durch Säuren. Weiß. Sehr unbeständig. —  $Cu_2(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$  (MESSNER, *Z. a. Ch.* 8, 381). Farblose Kryställchen. Sehr leicht zersetzlich. — Cuprolithiumferrocyanid (MESSNER, *Z. a. Ch.* 9, 142). Farblose Krystalle. —  $Cu_2Na_2[Fe(CN)_6] + 8(?)H_2O$  (MESSNER, *Z. a. Ch.* 8, 371; vgl. SCHULZ, *J. pr.* [1] 68, 267). Farblose Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Löslich in Alkalicyanidlösung unter Zersetzung in Natriumcuprocyanid und Natriumferrocyanid. —  $Cu_2K_2[Fe(CN)_6] + aq$  (MESSNER, *Z. a. Ch.* 8, 377; vgl. STRAUS, *Z. a. Ch.* 9, 13; vgl.: SCHULZ, *J. pr.* [1] 68, 260; BOLLEY, MOLDENHAUER, *A.* 106, 228; WOLF, *Soc.* 15, 357; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 455). Farblose Krystalle. Zersetzt sich beim Trocknen. —  $Cu_2Mg[Fe(CN)_6] + 5(?)H_2O$  (MESSNER, *Z. a. Ch.* 8, 384). Farblose Krystalle. — Cuprocalciumferrocyanid, Cuprostrontiumferrocyanid, Cuprobariumferrocyanid (MESSNER, *Z. a. Ch.* 8, 388). Farblose Krystalle. — Cupropriferrocyanid  $[4Cu(CN)_2 \cdot 2Cu(CN)_2 \cdot 3Fe(CN)_2 \cdot 2H_2O]$  (SCHULZ, *J. pr.* [1] 68, 275). Schwarze amorphe Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

$Cu_2[Fe(CN)_6] + 10H_2O$  (Hatchetts Braun) (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 73, 107; 74, 65; WYROUBOW, *Bl.* [2] 12, 99; *Bl.* [2] 14, 146; *A. ch.* [5] 8, 453; MESSNER, *Z. a. Ch.* 8, 368; RAUTER, *Z. Ang.* 8, 315; RUOS, *Fr.* 37, 432; vgl.: VAUQUELIN, *A. ch.* [2] 9, 121; SCHULZ, *J. pr.* [1] 68, 260; GRAHAM, *C.* 1862, 938; REINDEL, *J. pr.* [1] 103, 167; PARKER, *Chem. N.* 23, 313; LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837, 1429). Braunroter voluminöser Niederschlag. Unlöslich in Wasser; zur Kolloidbildung vgl.: GRAHAM; DUCLAUX, *C. r.* 138, 144; HENRI, MAYER, *C. r.* 138, 759; HAUSMANN, *Z. a. Ch.* 40, 125; BILTZ, *B.* 37, 1771. Sehr wenig löslich in kalten verdünnten Säuren (FRESenius, *Fr.* 16, 239; vgl. KERN, *Chem. N.* 33, 5). Unlöslich in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, KRAUS, *Am.* 20, 827). Zersetzt sich schon bei 130–150° (RAMMELSBERG; vgl. VAUQUELIN; HOUSTON, *Chem. N.* 24, 177). Zersetzung in Wasser beim Erhitzen unter Luftabschluß: BERZELIUS, *A. ch.* [2] 15, 247. Wird, in Wasser verteilt, durch Kohlensäure bei 100° zersetzt (HILGER, TAMBA, *C.* 1869 II, 717). Verhalten gegen Natriumthiosulfat: DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 434; FROEDE, *Ann. d. Physik* 119, 321. Oxydiert Lösungen von Indigo, p-Phenylendiamin und Aloin (SCHAE, *Ar.* 239, 616). Findet Verwendung als halbdurchlässige Niederschlagsmembran (OSTWALD, *Ph. Ch.* 6, 72; TAMMANN, *Ph. Ch.* 9, 99; SEBOR, *Z. El. Ch.* 10, 348); über deren Durchlässigkeit vgl.: TAMMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 34, 299; OSTWALD; TAMMANN, *Ph. Ch.* 6, 237, 9, 101; 10, 255; WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 701; BROWN, *J.* 1892, 401; MEERBURG, *Ph. Ch.* 11, 446; FLUSIN, *C. r.* 133, 1110; FINDLAY, SHORT, *Soc.* 87, 820; BARLOW, *C.* 1905 II, 373; BECHHOLD, ZIEGLER, *Ann. d. Physik* [4] 20, 918. Diffusionsgeschwindigkeit des Wasser durch die Membran: SEBOR. Zum Wassergehalt vgl.: RAMMELSBERG; WYROUBOW; LÖWENSTEIN, *Z. a. Ch.* 63, 125, 127. Bestimmung nach Zersetzung durch Kochen mit Oxalsäure: LEUBA, *C.* 1905 II, 518. —  $[Cu(NH_4)_2][Fe(CN)_6] + 1/2$  oder  $1H_2O$  (BUNSEN, *A.* 16, 169; MONTHERS, *J. pr.* [1] 41,

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

114; J. 1847—48, 477; vgl.: VAUQUELIN, *A. ch.* [2] 9, 120; SCHULZ, *J. pr.* [1] 68, 274; ME., *Z. a. Ch.* 8, 393). Gelbbraun; krystallinisch. —  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})$  (MONTHEKES, *J. pr.* [1] 41, 115; J. 1847—48, 478; ME., *Z. a. Ch.* 8, 391; vgl. VAUQUELIN, *A. ch.* [2] 9, 120). Schwarze, im durchfallenden Lichte smaragdgrüne Krystalle (ME.), die sich äußerst leicht zersetzen. —  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{aq}$  (SCHULZ, *J. pr.* [1] 68, 272; ME., *Z. a. Ch.* 8, 383). Braunrote Würfel (ME.). Zersetzt sich leicht (ME.). — Cuprilitiumferrocyanid (ME., *Z. a. Ch.* 9, 142). Rote oder braunrote Krystalle. —  $\text{CuNa}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2(?)$  und 4(?)  $\text{H}_2\text{O}$  (SCHULZ, *J. pr.* [1] 68, 267, 269; ME., *Z. a. Ch.* 8, 374; vgl. *Z. a. Ch.* 9, 143). Rotbraune Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser; zersetzt sich durch siedendes Wasser, Säuren und Alkalien. Löslich in Kaliumcyanidlösung unter Entwicklung von Dicyan und Umsetzung in Alkalicuprocyanid und Alkaliferrocyanid (ME.; vgl. SCH., *J. pr.* [1] 68, 270). —  $\text{CuK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ist nicht in reinem Zustande erhalten worden (MESSNER, *Z. a. Ch.* 8, 380; 9, 143; vgl.: WILLIAMSON, *A.* 57, 245; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 74, 66; SCHULZ, *J. pr.* [1] 68, 260, 264; REINDEL, *J. pr.* [1] 103, 167; WYROUBOW, *Bl.* [2] 12, 99; *Z. a. Ch.* 9, 147; *A. ch.* [5] 8, 453; REINDEL, *Z.* 1870, 147; LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837, 1429). — Cuprikaliumammoniumferrocyanid: L., *Ch. Z.* 16, 837, 1429; vgl. ME., *Z. a. Ch.* 8, 380. —  $\text{CuMg}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 12(?) \text{H}_2\text{O}$  (MESSNER, *Z. a. Ch.* 8, 386). Violettbraune Krystalle. —  $\text{CuCa}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (MESSNER, *Z. a. Ch.* 8, 387). Braune Mikrokrystalle. —  $\text{CuSr}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (MESSNER, *Z. a. Ch.* 8, 389). Braune Mikrokrystalle. —  $\text{CuBa}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (MESSNER, *Z. a. Ch.* 8, 389). Braune Mikrokrystalle.

$\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}$  (WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 447; EDER, *J. pr.* [2] 16, 211). Bräunlichweißer Niederschlag. Zur Kolloidbildung vgl. LOTTERMOSER, *J. pr.* [2] 72, 50. Zersetzung beim Erhitzen: BERZELIUS, *A. ch.* [2] 15, 248. Verhalten gegen Ammoniak und Kalilauge: WEITH, *Z.* 1869, 382; BLOXAM, *J.* 1883, 1596. Verhalten gegen Silberoxyd: BLOXAM, *J.* 1883, 1596. Verhalten gegen Natriumthiosulfat: DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 437; FROEHDE, *Ann. d. Physik* 119, 321. Einw. von Äthyljodid: GUILLEMAUD, *C. r.* 144, 327; *Bl.* [4] 1, 533; *A. ch.* [8] 14, 391. Zur Analyse vgl. WEITH. —  $\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{NH}_3 + 1$  und 3  $\text{H}_2\text{O}$  (GINTL, *J.* 1869, 322; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 448). Weißer krystallinischer (G.) Niederschlag. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser (G.). —  $\text{Ag}_3\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837, 1429).

$\text{Al}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{aq}$  (TISSIER, *C. r.* 45, 232; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 446; vgl. ROBINSON, *Soc.* 95, 1355). Enthält nach WYROUBOW 17 Mol. Krystallwasser. —  $\text{Al}(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (ROBINSON, *Soc.* 95, 1357). Dem Kaliumsalz ähnlich. —  $\text{AlK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{H}_2\text{O}$  (ROBINSON, *Soc.* 95, 1356). Grüner amorpher Niederschlag. Verliert bei 100° alles Wasser und ist dann dem Berlinerblau ähnlich.

$\text{Th}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$  (KUHLMANN, *A. ch.* [3] 67, 434; FISCHER, BENZIAN, *Ch. Z.* 26, 49; ROBINSON, *Soc.* 95, 1358. Vgl.: LAMY, DESLOIZEAUX, *C. r.* 66, 1148; WYROUBOW, *A. ch.* [4] 16, 305). Gelbe Krystallkörner. Über Krystallform vgl. W. Schwer löslich in kaltem Wasser (F., B.). Wird bei 100° wasserfrei. —  $\text{ThK}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 6\text{H}_2\text{O}$  (FISCHER, BENZIAN, *Ch. Z.* 26, 49; vgl. ROBINSON, *Soc.* 95, 1358). Isomorph dem Kaliumferrocyanid. Leicht löslich in Wasser. ROBINSON bestreitet die Existenz eines Thalliumkaliumferrocyanides.

Yttriumferrocyanid (POPP, *A.* 131, 190). Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol. —  $\text{YK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$  (POPP, *A.* 131, 190; CLÈVE, HÖGLUND, *Bl.* [2] 18, 197. Vgl. WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 484). Weißes Krystallpulver (P.). Sehr wenig löslich in verdünnten Säuren (P.). —  $\text{LaK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE, *Bl.* [2] 21, 198; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 473). Krystallinisch. Verliert bei 100° alles Wasser (C.). —  $\text{Ce}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 30\text{H}_2\text{O}$  (WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 451). Weißes Pulver. —  $\text{Ce}(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{aq}$  (ROBINSON, *Soc.* 95, 1359). —  $\text{CeK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{H}_2\text{O}$  (JOLIN, *Bl.* [2] 21, 535; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 451; ROBINSON, *Soc.* 95, 1358; vgl. LANGE, *J. pr.* [1] 82, 135). Weißes Pulver. —  $\text{DiK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2$  oder 4  $\text{H}_2\text{O}$  (Di = Gemisch von Pr und Nd) (CLÈVE, *Bl.* [2] 21, 248; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 456). Weißes Pulver (C.). —  $\text{SmK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (bei 100°) (CLÈVE, *Bl.* [2] 43, 165). Hellgelber Niederschlag. —  $\text{ErK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE, HÖGLUND, *Bl.* [2] 18, 197; vgl. WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 457). Weißer Niederschlag, der an der Luft grün wird. —  $\text{YbK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (A. CLÈVE, *Z. a. Ch.* 32, 140). Weißer feinkörniger Niederschlag. Hält bei 100° noch 2 Mol. Wasser zurück.

Titanferrocyanid (WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 480). — Titankaliumferrocyanide (ATTERBERG, *Bl.* [2] 24, 357; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 480). —  $\text{Th}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE, *Bl.* [2] 21, 119). Weißes Pulver.

Zinnferrocyanide: WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 458. —  $\text{Sn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 439). Verhalten gegen thioschwefelsaures Natrium: D. —  $\text{SnK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837). —  $\text{Sn}_2\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837). —  $\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837). — Stannikaliumferrocyanid (ATTERBERG, *Bl.* [2] 24, 357; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 458). Weiße gelatinöse Masse.

**Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.**

$Pb_2[Fe(CN)_6] + 3H_2O$  (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 73, 105; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 480. Vgl.: EDER, *J. pr.* [2] 16, 213; LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837). Unlöslich in Wasser, Ammoniak und Säuren (W.). Verliert bei 100° alles Wasser (W.). Zersetzt sich beim Erhitzen (BERZELIUS, *A. ch.* [2] 15, 245; R., *A.* 64, 300; *Ann. d. Physik* 73, 105). Zersetzung beim Kochen mit Oxalsäure und Schwefelsäure: LEUBA, *C.* 1905 I, 1463. Wird durch Natriumthiosulfat zerlegt (DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 435). Einw. von Äthyljodid: GUILLEMAND, *C. r.* 144, 327; *Bl.* [4] 1, 533; *A. ch.* [8] 14, 390.

$(VO)_2[Fe(CN)_6] + 11H_2O$  (ATTERBERG, *Bl.* [2] 24, 356). Gelblichgrünes Pulver. — Vanadinkaliumferrocyanide: ATTERBERG, *Bl.* [2] 24, 356; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 483.

Niobkaliumferrocyanide: ATTERBERG, *Bl.* [2] 24, 356; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 479. — Tantalferrocyanid vgl. ATTERBERG, *Bl.* [2] 24, 357.

$Sb_4[Fe(CN)_6]_3 + 25H_2O$  (ATTERBERG, *Bl.* [2] 24, 357; vgl. LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837). Weißer Niederschlag. —  $Bi_4[Fe(CN)_6] + 5H_2O$  (WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 448; vgl. MUIR, *Soc.* 31, 657). Grünlichgelber voluminöser Niederschlag. Leicht löslich in Wasser. —  $(BiK)_4[Fe(CN)_6]_3$  (VANINO, HARTL, *J. pr.* [2] 74, 152). B. Aus wäßr. Wismutnitrat-Mannit-Lösung und Kaliumferrocyanid. Gelber Niederschlag, der beim Trocknen grün und kristallinisch wird. Sehr beständig gegen Schwefelwasserstoff, Kalilauge und Kaliumjodid. —  $BiK[Fe(CN)_6]$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837). Hellgelber Niederschlag. —  $BiK[Fe(CN)_6] + 4H_2O$  (WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 448; vgl. MUIR, *Soc.* 31, 657). Grünlichgelber voluminöser Niederschlag. Leicht löslich in Wasser. —  $BiK[Fe(CN)_6] + 7H_2O$  (ATTERBERG, *Bl.* [2] 24, 358). Gelber voluminöser Niederschlag. —  $Bi_4[Fe(CN)_6]_3$  (MUIR, *C.* 1877, 339, 386; *Soc.* 31, 652). Weißer Niederschlag, der sich bald apfelgrün färbt. Einw. von Oxydationsmitteln: M., *Soc.* 32, 41.

$[Cr(NH_4)Cl]_3[Fe(CN)_6] + 4H_2O$  (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 20, 143). Gelbrote Krystalle. Schwer löslich in Wasser. —  $Fe_3[Cr(CN)_6]_2 + 20H_2O$  s. S. 51. — Molybdänferrocyanide: WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 474, 476. — Molybdänkaliumferrocyanide: ATTERBERG, *Bl.* [2] 24, 355; WY., *A. ch.* [5] 8, 474. — Wolframkaliumferrocyanide: WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 482; vgl. A., *Bl.* [2] 24, 355. —  $U[Fe(CN)_6] + 10H_2O$  (W., *A. ch.* [5] 8, 483; KERN, *Chem. N.* 33, 5; vgl. RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 59, 13). Braun. Leicht löslich in Salzsäure (KERN; FRESENIUS, *Fr.* 16, 238). — Urankaliumferrocyanide: ATTERBERG, *Bl.* [2] 24, 355, 356; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 483; LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837; vgl. RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 59, 13.

$Mn_2[Fe(CN)_6] + 7H_2O$  (WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 474; vgl.: DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 435; MILLER, *Am. Soc.* 18, 1101; Neue photographische Gesellschaft, D. R. P. 180948; *C.* 1907 II, 115). Hellbraun. —  $Mn(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$  (BLUM, *Fr.* 30, 283). B. Aus einer ammoniakalischen, Ammoniumchlorid enthaltenden Manganosalzlösung auf Zusatz von Kaliumferrocyanid. Zur volumetrischen Manganbestimmung mit Kaliumferrocyanid s. B., *Fr.* 30, 284. — Mangankaliumferrocyanide zeigen je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Zusammensetzung (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837, 1429; MILLER, *Am. Soc.* 18, 1101; STONE, INGEN, *Am. Soc.* 19, 545; MILLER, MATHEWS, *Am. Soc.* 19, 549; GRÜTZNER, *Ar.* 240, 70; vgl. WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 474). —  $Mn_2K_2[Fe(CN)_6]_3 + 6MnK(NH_4)[Fe(CN)_6]$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837, 1429).

$Co_2[Fe(CN)_6] + 7H_2O$  (DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 435; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 452). Smaragdgrüner Niederschlag; unlöslich in Wasser. Einw. von Ammoniak: BRAUN, *A.* 125, 163. Verhalten gegen thioschwefelsaures Natrium: D. Kobaltoferrocyanid läßt sich auch als Niederschlagsmembran darstellen; über deren Durchlässigkeit vgl. WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 710. Zersetzung in Wasser beim Erhitzen unter Luftabschluß: BERZELIUS, *A. ch.* [2] 15, 247. —  $Co_2[Fe(CN)_6] + 8NH_3 + 10H_2O$  (GINTL, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* 57, 399; CURDA, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* 58, 150, 153; *Z.* 1869, 369). Grünes amorphes (G.) Pulver. —  $Co_2[Fe(CN)_6] + 12NH_3 + 9H_2O$  (GINTL, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* 57, 399; CURDA, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* 58, 149, 151; *Z.* 1869, 369). Rosenrote Nadeln. —  $CoK_2[Fe(CN)_6]$  (WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 452). Tiefvioletter Niederschlag; unlöslich in Wasser. —  $Co_2K_4[Fe(CN)_6]_3$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 1429). — Kobaltkaliumammoniumferrocyanide: LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 836, 1429. —  $[Co(NH_3)_2(NO_2)]_2[Fe(CN)_6] + 6H_2O$  (GIBBS, *GENTH.* A. 104, 314; *J. pr.* [1] 72, 166; BRAUN, *A.* 132, 47; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 34, 413 Anm.). Rotgelbe Krystalle. Verliert über Schwefelsäure langsam alles Wasser (J.).

$Ni_2[Fe(CN)_6] + 11$  und  $14H_2O$  (DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 435; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 478). Graugrünlich und dunkelbraun. Verhalten gegen thioschwefelsaures Natrium: D. Nickelferrocyanid läßt sich auch als Niederschlagsmembran darstellen; über deren Durchlässigkeit vgl. WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 710. —  $Ni_2[Fe(CN)_6] + 2NH_3 + 4$  und  $9H_2O$  (GINTL, *J.* 1868, 304; vgl. REYNOSO, *A. ch.* [3] 30, 254). —  $Ni_2[Fe(CN)_6] + 8NH_3 + 4H_2O$  (GINTL, *J.* 1868, 304). Blau. —  $Ni_2[Fe(CN)_6] + 12NH_3 + 9H_2O$  (GINTL, *J.* 1868, 304; vgl. REYNOSO, *A. ch.* [3] 30, 254). Violettrote Nadeln. —  $Ni(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$  (LUCKOW, *Ch. Z.*

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

16, 836, 1429). —  $\text{NiK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (WYROUBOW, *A. ch.* [8] 5, 478; vgl. LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 1429). Hellrosa. —  $(\text{NiK})_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (?) (WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 478). Hellgrün. — Nickelkaliumammoniumferrocyanid: LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 836, 1429.

$\text{Fe}_2^+[\text{Os}(\text{CN})_6]$  s. S. 57, Z. 18 v. oben. — Eisenplatocyanid s. S. 61, Z. 10 v. oben. — Eisenplatidibromotetracyanid s. S. 62, Z. 17 v. oben.

**Mercuriferrocyanid.** Verhalten gegen Natriumthiosulfat: DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 439. **Mercuriferrocyanid** (BERZELIUS, *A. ch.* [2] 15, 248). Zersetzung beim Erhitzen: Verhalten gegen Natriumthiosulfat: DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 439. —  $\{\text{Hg}(\text{NH}_3)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}$  (BUNSEN, *Ann. d. Physik* 34, 139; *A.* 16, 161). Citronengelbe Krystalle. —  $\text{HgK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (FERNIKES, *Am. Soc.* 28, 88; vgl. LOEWE, *J.* 1857, 273). Hellblaues Pulver. Unlöslich in Wasser; löslich in wäbr. Kaliumferrocyanidlösung. —  $\text{Fe}[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{NO}_3)]_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  s. S. 67, Z. 31 v. oben.

$\text{Fe}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (Ferroferrocyanwasserstoff) (MÜLLER, TREADWELL, *J. pr.* [2] 80, 180. Vgl.: POSSELT, *A.* 42, 166; ASCHOFF, *J.* 1861, 339; BROWNING, *Soc.* 77, 1234). *B.* Beim Erhitzen wäbr. Lösungen von Ferrocyanwasserstoff bis zum Aufhören der Cyanwasserstoffentwicklung. K. A. HOFMANN, HEINE, HÖCHTLEN (*A.* 337, 25) fanden die Zusammensetzung  $\text{Fe}^+\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (vgl. auch REIMANN, CARIUS, *A.* 113, 39, Anm.). —  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (ASCHOFF, *J.* 1861, 340). Beim Kochen von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Ammoniumsulfat. — Hierher gehört wahrscheinlich auch das „unlösliche Ammoniumferrocyanid“, s. S. 70. —  $\text{FeNa}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + aq$  (*A.*, *J.* 1861, 340). Krystallinischer Niederschlag. —  $\text{FeK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (Everittsalz). Wird auch Blausäurerückstand genannt, weil es bei der Blausäurebereitung durch Destillation des gelben Blutlaugensalzes mitschwachen Säuren entsteht (WILLIAMSON, *A.* 57, 227; ASCHOFF, *J.* 1861, 339; AUTENBIETH, *Ar.* 231, 100; *Ch. Z.* 22, 866; GIGLI, *Ch. Z.* 22, 775; K. A. HOFMANN, HEINE, HÖCHTLEN, *A.* 337, 21; HOFMANN, *A.* 352, 66; MÜLLER, TREADWELL, *J. pr.* [2] 80, 178. Vgl.: WITTSTEIN, *J.* 1855, 437; MESSNER, *Z. a. Ch.* 9, 131; ADIE, BROWNING, *Soc.* 77, 150). Ferner bildet es sich beim Erhitzen des gelben Blutlaugensalzes im Vakuum (ÉTARD, BÉMONT, *C. r.* 100, 108; vgl.: GEIGER, *A.* 1, 46; POSSELT, *A.* 42, 166) oder beim Eintröpfeln seiner wäbr. Lösung in siedende Salmiaklösung (É., B.), aus rotem Blutlaugensalz durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff neben Kaliumferrocyanid (VENDITORI, *R. A. L.* [5] 15 I, 370) und aus Ferrochlorid mit einem großen Überschuß von gelbem Blutlaugensalz in wäbr. Lösung, am besten bei Gegenwart von Kaliumchlorid (M., T., *J. pr.* [2] 80, 172; vgl.: BERZELIUS, *A. ch.* [2] 15, 231, 234; FRESSENIUS, *A.* 106, 210; *A.*, *J.* 1861, 340; STÄDELER, *A.* 151, 1; HO., HE., HÖ., *A.* 337, 20, 23). Vgl. ROBIQUET, *A. ch.* [2] 44, 280. Hellgelbe, würfelähnliche Kryställchen (ÉTARD, BÉMONT; K. A. HOFMANN, HEINE, HÖCHTLEN). Unlöslich in Wasser. Oxydiert sich an der Luft allmählich zu einem blaugrauen Körper (HO., HE., HÖ.; vgl. BERZELIUS), sehr schnell auf Zusatz eines Oxydationsmittels (SCHÖNBEIN, *J. pr.* [1] 30, 150; *Ann. d. Physik* 67, 93); Wasserstoffperoxyd oder auch verdünnte Salpetersäure (WILLIAMSON, *A.* 57, 228; vgl.: MESSNER, *Z. a. Ch.* 9, 139; HO., HE., HÖ.) liefern WILLIAMSON'S Violett (HO., HE., HÖ., *A.* 337, 23); durch Kochen mit Ferro- oder Ferrisalz unter Einblasen von Luft entsteht ein unlösliches Blau (wahrscheinlich WILLIAMSON'S Violett) (GROSSMANN'S Cyanide Syndicate, D. R. P. 156397; *C.* 1904 II, 1630). Zerfällt durch Alkali in Eisenhydroxyd und gelbes Blutlaugensalz, und zwar quantitativ bei gleichzeitigem Einblasen von Luft (G. C. S., D. R. P. 150551; 153358; *C.* 1904 I, 1113; II, 574). Wird als Zwischenprodukt (sog. Weißteig) bei der Fabrikation von Berlinerblau hergestellt. Zur Konstitution s.: *Av.*, *Ar.* 231, 106; *Ch. Z.* 22, 867; HO., HE., HÖ., *A.* 337, 24; vgl. HO., RESENHECK, *A.* 342, 369. —  $\text{Fe}_2\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$  (ASCHOFF, *J.* 1861, 340; LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837). Wahrscheinlich ein Mischsalz von der Zusammensetzung  $\text{FeK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Fe}_2\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (vgl. MÜLLER, TREADWELL, *J. pr.* [2] 80, 172, 181). —  $\text{Fe}_2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (MÜLLER, TREADWELL, *J. pr.* [2] 80, 174, 176). *B.* Beim Mischen von gelbem Blutlaugensalz mit einem großen Überschuß von Ferrochlorid oder von Ferrocyanwasserstoffsäure mit überschüssigem Ferrochlorid bei Gegenwart von Kaliumchlorid. —  $\text{FeK}(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837). Weißer, bald blau werdender Niederschlag. —  $\text{Fe}_2^+\text{CuK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (?) (MESSNER, *Z. a. Ch.* 8, 370). *B.* Aus dem Everittsalz  $\text{Fe}^+\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und einem Cuprisalz. Violetter Körper. Verwandelt sich bei der Oxydation in ein grünes Pulver. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien sehr langsam.

**Ferriferrocyanide, Ferrialkaliferrocyanide** und ähnliche Produkte entstehen 1. durch Umsetzung von gelbem Blutlaugensalz mit Ferrisalzen, 2. durch Umsetzung von rotem Blutlaugensalz mit Ferrosalzen, 3. durch Oxydation der aus Kaliumferrocyanid und Ferrosalzen entstehenden Füllungen und 4. durch Reduktion der aus Kaliumferrocyanid und Ferrisalzen sich bildenden Produkte als tiefblaue Stoffe, die je nach der Darstellungsmethode und den

Blauer  
Eisen-  
cyan-  
Verbin-  
dungen

*Stehen Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

angewandten Mengenverhältnissen Kalium enthalten oder nicht. Sie sind zum Teil technisch und analytisch von großer Wichtigkeit und kommen als lösliches oder unlösliches Berlinerblau (Preußischblau), Pariserblau (das reinste kaliumfreie Blau) und Turnbulls Blau in den Handel; sind dem Blau Bariumsulfat, Ton, Stärke u. dgl. zugesetzt, um hellere Nuancen zu erzielen, so heißt es Mineralblau.

$Fe^{III} [Fe(CN)_6]_3 + 10H_2O$  (unlösliches Berlinerblau; so genannt, weil dies Salz der Hauptbestandteil des käuflichen, unlöslichen Berlinerblaus ist). Es ist die erste bekannte Cyanverbindung und wurde 1704 vom Färber DIESBACH in Berlin entdeckt, als er zur Darstellung von Florentiner Lack ein von DIPPEL bezogenes Kali benutzte. DIPPEL hatte dieses vorher zur Gewinnung von „Oleum animale Dippeli“ angewandt, erkannte daher sofort die Ursache der blauen Fällung und stellte nun das Berlinerblau durch Erhitzen von Blut mit Kaliumhydroxyd und Fällen mit Ferrosulfat fabrikmäßig her. Diese Darstellung blieb Geheimnis, bis WOODWARD (1724) das Verfahren veröffentlichte (vgl. hierzu BRENNEMANN, *Am. Soc.* 11, 3). — Zur Zusammensetzung und Konstitution s.: K. A. HOFMANN, HEINE, HÖCHTLEN, A. 337, 13; MÜLLER, STANISCH, *J. pr.* [2] 79, 94; 80, 153; vgl. auch: CLOUET, A. ch. [1] 11, 30; GAY-LUSSAC, BERZELIUS, zitiert von WILLIAMSON, A. 57, 225; ROBIQUET, A. ch. [2] 44, 279; REINDEL, *J. pr.* [1] 102, 41; MESSNER, *Z. a. Ch.* 9, 127; CHRÉTIEN, *C. r.* 137, 192; Ho., HE., HÖ., A. 337, 27. — B. Aus gelbem Blutlaugensalz und überschüssigem Ferrisalz bei gewöhnlicher Temperatur (BERZELIUS, A. ch. [2] 15, 230; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 73, 85; Ho., HE., HÖ., A. 337, 2, 9; MÜLLER, STANISCH, *J. pr.* [2] 79, 94; 80, 157; vgl.: WILLIAMSON, A. 57, 239; REINDEL, *J. pr.* [1] 102, 41); aus gelbem Blutlaugensalz und einem Gemisch von Ferro- und Ferrisalz bei gewöhnlicher Temperatur (RE., *J. pr.* [1] 102, 41; Ho., HE., HÖ., A. 337, 2, 9); aus Ferrocyanwasserstoffsäure und überschüssigem Ferrisalz (RAM., *Ann. d. Physik* 73, 96; WIL., A. 57, 240; REYNOLDS, *Soc.* 51, 645); beim Stehenlassen von Ferro- oder Ferrocyanwasserstoff an der Luft (POSSELT, A. 42, 166; 167; vgl. REIMANN, CARIUS, A. 113, 40); beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Ferrocyanwasserstoff auf 95° (REIMANN, CARIUS, A. 113, 40; vgl. Ho., HE., HÖ., A. 337, 2); aus löslichem zersetzlichem Berlinerblau und einem Ferrisalz (SKRAUP, A. 186, 383; Ho., HE., HÖ., A. 337, 12); beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 1 Mol. rotem Blutlaugensalz und 2 Mol. Ferriammoniakalaun mit 2%igem Wasserstoffperoxyd bei 15° (Ho., HE., HÖ., A. 337, 29). Zur Bildung bezw. Darstellung vgl. auch: HÜNEFELD, *J. pr.* [1] 7, 23; ATWOOD, A. 20, 171; THOMSON, *Berzelius' Jahresberichte* 21, 80; SCHÖNBEIN, *J. pr.* [1] 30, 129 ff.; BONG, *Bl.* [2] 24, 267; LEYBOLD, C. 1890 II, 500; LANCE, DE BOURGADE, C. 1899 I, 766; DONATH, ORNSTEIN, D. R. P. 110097; C. 1900 II, 301; MATUSCHEK, *Ch. Z.* 25, 612; GROSSMANN'S Cyanide Syndikate, D. R. P. 156397; C. 1904 II, 1630. Die Reindarstellung aus gelbem Blutlaugensalz und überschüssigem Ferrisalz gelingt am besten bei ca. 15° und unter Vermeidung überschüssiger Säure (Ho., HE., HÖ., A. 337, 2; vgl. Ho., HE., HÖ., A. 337, 13, 14); Abhängigkeit der Zusammensetzung der Niederschläge vom Mischungsverhältnis zwischen Ferrocyanid und Ferrisalz: MÜ., ST., *J. pr.* [2] 80, 157. — Dunkelblaue, kupferglänzende Masse von muscheligen Brüche; krystallisiert beim Verdunsten der stark salzsäuren Lösung in kleinen Hexaedern (GINTL, *J.* 1880, 394; *Fr.* 21, 110; vgl. Ho., HE., HÖ., A. 337, 8). Sehr hygroskopisch und stets wasserhaltig; es ist nicht gelungen, das ganze Wasser ohne Zersetzung des Salzes auszutreiben (WIL., A. 57, 240; REI., CA., A. 113, 41; Ho., HE., HÖ., A. 337, 13). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und verdünnten Mineralsäuren; löslich in konz. Salzsäure mit schwachgelber Farbe (GINTL, *J.* 1880, 394; *Fr.* 21, 110); Gemische von Salzsäure mit dem gleichen Volumen eines Fettalkohols lösen beträchtliche Mengen Berlinerblau (Amylalkohol bis zu 4%), das auf Zusatz von wenig Wasser sofort wieder ausfällt (COFFIGNIER, *Bl.* [3] 27, 696; 31, 391; vgl. WYROUBOW, *Bl.* [3] 27, 940); die Löslichkeit steigt mit dem Mol.-Gew. des verwendeten Alkohols (SMITH, *Journ. of the Soc. of Chem. Industry* 22, 472). Löslich in Oxalsäure (WIL., A. 57, 242; Ho., HE., HÖ., A. 337, 12; vgl. aber MESSNER, *Z. a. Ch.* 9, 131), Ammoniumoxalat- und Seignettesalzlösung (Ho., HE., HÖ., A. 337, 12) mit blauer Farbe; löslich in Ammoniumcarbonatlösung mit violetter Farbe (HAUSEK, B. 38, 2707); die oxalsäure Lösung läßt im Licht alles Blau wieder fallen (SCHORAS, B. 3, 12). Bildungswärme: BERTHELOT, *C. r.* 78, 1089; 91, 83; vgl. CHRÉTIEN, *C. r.* 137, 193. — Zersetzung durch Licht: WIL., A. 57, 241; CHEVREUIL, *C. r.* 29, 294. Zersetzung durch Erhitzen: PROUST, A. ch. [1] 60, 210; BERZELIUS, A. ch. [2] 15, 231; RAMMELSBERG, A. 64, 299; *Ann. d. Physik* 73, 88, 96; vgl. BERZ., A. ch. [2] 15, 246. Elektrolyse: SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 306. Wird durch Natriumthiosulfat reduziert (DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 437; FROEDE, *Ann. d. Physik* 119, 321). Wird durch Natriumdisulfid und Zinnchlorür reduziert (M. KOHN, *Z. a. Ch.* 49, 443). Zerfällt beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd in Ferrihydroxyd und Mercuricyanid (ROSE, *Fr.* 1, 299). Wird durch Kohlensäure bei 100° zersetzt (HILGER, TAMBA, C. 1899 II, 717). Zersetzung durch konz. Schwefelsäure: R., *Fr.* 1, 194. Wird durch Ammoniak und Alkalien sofort zersetzt (PR., A. ch. [1] 60, 186; WIL., A. 57, 241; Ho., HE., HÖ., A. 337, 12). — Ist ungiftig. — Anwendung zum Drucken und Färben: SCHEURER, *J.* 1874, 1211. Unterscheidung des Berlinerblaus von Indigo und Anilinblau:

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

NICKLÈS, *Fr.* 13, 88. Analytische Bestimmung: ROSE, *Fr.* 1, 302. Bestimmung des Gehaltes der Handelsblau auf reinem unlöslichen Berlinerblau: COFFIGNIER, *Bl.* [3] 31, 392.

Als „unlösliches Turnbulls Blau“ bezeichnet man die lufttrocknen Produkte, die durch Fällen einer Lösung von rotem Blutlaugensalz mit überschüssigem Ferrosalz (WILLIAMSON, *A.* 57, 235, 238; K. A. HOFMANN, HEINE, HÖCHTLEN, *A.* 337, 10, 14; vgl. REYNOLDS, *Soc.* 51, 645) oder beim Behandeln von löslichem Berlinerblau  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{K}][\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O}$ , s. S. 80] mit Ferrosalzen (REINDEL, *J. pr.* [1] 102, 41; SKRAUP, *A.* 186, 383) entstehen; vgl. auch WIL., *A.* 57, 243. Der aus rotem Blutlaugensalz und überschüssigem Ferrosalz bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene primäre Niederschlag hat nach MÜLLER, STANISCH (*J. pr.* [2] 79, 95; 80, 155, 161) die Zusammensetzung  $\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ , oxydiert sich aber an der Luft sofort und geht dabei in unlösliches Berlinerblau über (WIL., *A.* 57, 244; SKRAUP, *A.* 186, 383; GINTL, *J.* 1880, 394; *Fr.* 21, 110; HO., HE., HÖ., *A.* 337, 2, 14, 27; MÜ., St., *J. pr.* [2] 79, 81; 80, 153; HOFMANN, *J. pr.* [2] 80, 150; vgl.: REYNOLDS, *Soc.* 51, 646; MESSNER, *Z. a. Ch.* 9, 126; CHRÉTIEU, *C. r.* 137, 192).

$\text{Fe}_3^{\text{III}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (unlösliches Isomeres des unlöslichen Berlinerblaus) (HOFMANN, RESENSCHECK, *A.* 340, 275). B. Man versetzt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. rotem Blutlaugensalz mit ca. 3 Mol.-Gew. Ferriammoniakalaun und Salzsäure (bis zu 5% freier Salzsäure) und läßt die Mischung 24 Stunden mit Wasserstoffperoxyd stehen. Purpurglänzender Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Oxalsäure. Unbeständig gegen 4%iges Ammoniakwasser.

Blaue Ferriferrocyanverbindungen, die in alkoholischer Lösung entstehen.  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl})\text{H}_3 + 2(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH})$  (K. A. HOFMANN, HEINE, HÖCHTLEN, *A.* 337, 32). B. Aus 11 g Ferrocyanwasserstoff und 7 g Ferrichlorid in absol. Alkohol. Blaues Pulver. Unlöslich in Wasser; spaltet darin die Salzsäure fast quantitativ ab, während der Alkohol beim Kochen entweicht. Gleich im sonstigen Verhalten dem gewöhnlichen Berlinerblau. —  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl})\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (HOFMANN, HEINE, HÖCHTLEN, *A.* 337, 33). B. Aus 11 g Ferrocyanwasserstoff und 7 g Ferrichlorid in absol. Alkohol bei 10-stündigem Kochen. Blaues Pulver. Unlöslich in Wasser; gibt daran Salzsäure ab. Natronlauge fällt sofort reines Ferrihydroxyd. —  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl})_4\text{H}_4 + 3(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH})$  (HOFMANN, HEINE, HÖCHTLEN, *A.* 337, 35). B. Aus 11 g Ferrocyanwasserstoff und 15 g Ferrichlorid in absol. Alkohol. Tiefblaues Pulver. Unlöslich in Wasser; gibt daran Salzsäure und Alkohol ab. Gibt mit Ammoniak oder Alkali sofort Ferrihydroxyd und Ammonium- oder Alkali-ferrocyanid. —  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl})_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (HOFMANN, HEINE, HÖCHTLEN, *A.* 337, 35). B. Aus 11 g Ferrocyanwasserstoff und 15 g Ferrichlorid in absol. Alkohol bei 8-stündigem Kochen. Blaues Pulver.

$\text{Fe}^{\text{III}}\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + a\text{q}$  (Ferrihydroferrocyanid). B. Durch spontane Zersetzung von Ferriammoniumferrocyanid bei etwa 20°, besonders in Gegenwart von Brom (CHRÉTIEU, *C. r.* 137, 192). Durch Einw. verdünnter Schwefelsäure auf lösliches zersetzliches Blau (S. 80) (HOFMANN, RESENSCHECK, *A.* 340, 272). Durch Einw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf äquivalente Mengen von rotem Blutlaugensalz und Ferriammoniakalaun (HOFMANN, *A.* 352, 60). Durch Einw. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf Ferrihydroferrocyanid in salzsaurer Lösung (H., *A.* 352, 65). Blaues Pulver. Über die Löslichkeit in Wasser und Oxalsäure gehen die Angaben auseinander; nach HOFMANN, RESENSCHECK (*A.* 340, 272) und HOFMANN (*A.* 352, 65) ist es in Wasser unlöslich. Wird durch verdünntes Ammoniak sofort in Ferrihydroxyd und Ammoniumferrocyanid zersetzt (H.). Der Wassergehalt schwankt zwischen  $1\frac{1}{2}$  und 3 Mol. —  $\text{Fe}_3^{\text{III}}(\text{NH}_4)\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (CH., *C. r.* 137, 193). B. Aus Ferrihydroferrocyanid  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{H}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  durch Behandlung mit Ammoniumchlorid. —  $\text{Fe}_3^{\text{III}}(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (HOFMANN, ARNOLDI, *B.* 39, 2205; vgl. MATUSCHEK, *Ch. Z.* 29, 440). B. Beim Erwärmen von je 30 g salzsaurem Hydroxylamin und gelbem oder rotem Blutlaugensalz in Wasser (vgl. hierzu HOFMANN, *A.* 352, 61). Blaues Pulver, das unter dem Mikroskop in violettglänzenden Würfeln erscheint. Ist gegen wäßr. Ammoniak und Schwefelwasserstoff beständig. Wird durch starke Kalilauge unter Luftabschluß in Ferrihydroxyd und gelbes Blutlaugensalz zerlegt. Entspricht konstitutionell dem WILLIAMSONschen Violett (s. u.). —  $\text{Fe}_3^{\text{III}}(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}$  (ammoniakalisches Berlinerblau) (MONTIERS, *Berzelius' Jahresberichte* 27, 172; HOFMANN, *A.* 352, 70; vgl. MATUSCHEK, *Ch. Z.* 29, 440). B. Durch Oxydation einer Ferroammoniumferrocyanidlösung an der Luft. Blaues feinblättriges Pulver. Löslich in Wasser und Oxalsäure; unlöslich in Ammoniumtartratlösung; Unterschied vom gewöhnlichen Berlinerblau. Die wäßr. Lösung wird durch 4%iges Ammoniak langsam zersetzt (H.). —  $\text{Fe}_3^{\text{III}}\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}$  (Williamsons Violett). Hat wahrscheinlich die Konstitution  $[\text{KFe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3\text{Fe}^{\text{III}} = [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{K}] + 2\text{H}_2\text{O}$  (HOFMANN, HEINE, HÖCHTLEN, *A.* 337, 3, 20, 24; HOFMANN, RESENSCHECK, *A.* 340, 272, 273). B. Beim Erhitzen des Everittsalzes  $\text{FeK}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (S. 77) mit verdünnter Salpetersäure (WILLIAMSON, *A.* 57, 228; vgl.: MESSNER, *Z. a. Ch.* 9, 139; HO., HE., HÖ., *A.* 337, 22) oder mit Ferrisalzen (MESSNER, *Z. a. Ch.* 8, 370; 9, 140; vgl. GROSSMANNs Cyanide Syndikate, D. R. P. 156397; *C.* 1904 II, 1630). Durch Oxydation desselben Salzes mit saurem Wasserstoffperoxyd (HO., HE., HÖ., *A.* 337, 22, 26; SCHÖNBEIN, *J. pr.* [1] 30, 150).

**Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.**

Durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf rotes Blutlaugensalz und Ferriammoniakalaun in stark salzsaurer Lösung (Ho., He., Hö., A. 337, 30). Scheint sich auch immer dann zu bilden, wenn stark saure Lösungen von gelbem Blutlaugensalz mit Ferri- bezw. von rotem Blutlaugensalz mit Ferrosalzen längere Zeit erhitzt werden (Ho., He., Hö., A. 337, 17, 18, 23). *Darst.* Durch Oxydation des Everittsalzes mit saurem Wasserstoffperoxyd. Tiefblaues Pulver, das im auffallenden Licht purpurrot, in Wasser suspendiert grün erscheint. Unlöslich in Wasser und Oxalsäure. Ist beständig gegen verdünnte Mineralsäuren (Mes., Z. a. Ch. 9, 140, 141; Ho., Re., A. 340, 272; vgl. Ho., He., Hö., A. 337, 8) und Schwefelwasserstoff (Ho., A. 352, 68). Wird von Ammoniakwasser innerhalb einer halben Stunde kaum angegriffen (Ho., He., Hö., A. 337, 22). Wird durch Erwärmen mit Kalilauge oder Kaliumcarbonat zersetzt (Mes., Z. a. Ch. 9, 139). Setzt sich beim Erwärmen mit gelbem Blutlaugensalz unter Bildung von Everittsalz (S. 77) und rotem Blutlaugensalz um (Wil., A. 57, 231). —  $Fe^{III}K[Fe(CN)_6] + H_2O$  (lösliches beständiges Blau). Hat wahrscheinlich die Konstitution  $[Fe^{III}(CN)_6] \equiv Fe_2^{III} = [Fe^{II}(CN)_6]K_2 + 2H_2O$  (Ho., Re., A. 340, 274; vgl.: CHRÉTIEN, C. r. 137, 192; Ho., He., Hö., A. 337, 27). B. Eine Lösung von 21 g Kaliumferrocyanid in 500 ccm Wasser wird allmählich mit einer Lösung von 13 g Ferrosulfat in 400 ccm Wasser und 50 ccm 20%iger Schwefelsäure versetzt und der Niederschlag durch Rühren oxydiert (Ho., He., Hö., A. 337, 23; Ho., Re., A. 340, 269). Eine Lösung von 3,5 g Ferrosulfat in 125 ccm Wasser wird mit einer Lösung von 2,6 g  $K_4Fe(CN)_6$  in 125 ccm Wasser versetzt, diese Mischung nach 12 Stunden zu 2,6 g  $K_4Fe(CN)_6$  in 125 ccm Wasser gegeben und mit 6 ccm 10%iger Schwefelsäure und 30 ccm Wasserstoffperoxyd versetzt (Ho., Re., A. 340, 274). Blaues Pulver. Löslich in Wasser und 10%iger Oxalsäure mit leuchtend blauer Farbe. Die wäbr. Lösung ist kolloidal, da sie keine Gefrierpunktserniedrigung zeigt und bei der Elektrolyse ausflockt; im Ultramikroskop lassen sich jedoch keine Teilchen unterscheiden. 10%ige Salzsäure fällt aus der Lösung ein unlösliches Blau. Wird durch 4%iges Ammoniak erst nach mehreren Minuten zersetzt. —  $Fe^{III}K[Fe(CN)_6] + H_2O$  (lösliches, zersetzliches Blau). Konstitution:  $[Fe^{II}(OH)]KH[Fe^{II}(CN)_6]$  (HOFMANN, RESENSCHECK, A. 342, 370). *Darst.* Man läßt eine Lösung von 24 g Ferrosulfat in 1 Liter Wasser in eine Lösung von 42 g gelben Blutlaugensalzes in 1,5 Liter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur einfließen und oxydiert den Niederschlag durch Zusatz von neutralem Wasserstoffperoxyd (Ho., Re., A. 340, 269; 342, 366; vgl.: BERZELIUS, A. ch. [2] 15, 231, 232; Ho., Re., A. 342, 370). Blaues Pulver. Löslich in Wasser mit grünlichblauer Farbe; unlöslich in Oxalsäure. Wird von 4%igem Ammoniak schnell zersetzt; ist gegen eine 5%ige Ammoniumcarbonatlösung beständig. Schwefelsäure fällt aus der wäbr. Lösung ein unlösliches Blau. —  $Fe^{III}K[Fe(CN)_6] + 2H_2O$  (lösliches, zersetzliches Berlinerblau). Hat wahrscheinlich die Konstitution  $[Fe^{II}(OH)]_2KH_2[Fe^{II}(CN)_6]$  (HOFMANN, HEINE, HÖCHTLEN, A. 337, 7; HOFMANN, RESENSCHECK, A. 340, 273; vgl.: CLOUET, A. ch. [1] 11, 30; GAY-LUSSAC, BERZELIUS, zitiert von WILLIAMSON, A. 57, 225; ROBIQUET, A. ch. [2] 44, 279; REINDEL, J. pr. [1] 102, 39; SKRAUP, A. 186, 385; CHRÉTIEN, C. r. 137, 191; MÜLLER, STANISCH, J. pr. [2] 79, 99; 80, 157). B. Aus gelbem Blutlaugensalz und der äquivalenten Menge Ferrisalz bei gewöhnlicher Temperatur (BERZELIUS, A. ch. [2] 15, 232, 234; BRÜCKE, J. 1866, 288; REINDEL, J. pr. [1] 102, 40; SK., A. 186, 374; Ho., He., Hö., A. 337, 4; MÜ., St., J. pr. [2] 79, 98; 80, 158) oder aus rotem Blutlaugensalz und Ferriammoniakalaun bei der Einw. von neutralem Wasserstoffperoxyd (Ho., He., Hö., A. 337, 29) oder Hydroxylamin (Ho., A. 352, 61). Zur Bildung s. auch: WILLIAMSON, A. 57, 239; GUIGNET, C. r. 108, 179; MATUSCHEK, Ch. Z. 26, 92; Ho., He., Hö., A. 337, 8. Blaues Pulver, aus dem sich das Wasser nicht ohne Zersetzung austreiben läßt. Löslich in Wasser und Oxalsäure; unlöslich in Alkohol. Die wäbr. Lösung ist kolloidal (Gefrierpunktserniedrigung: Ho., He., Hö., A. 337, 7) und wird durch Säuren und Salze gefällt (SK., A. 186, 376; Ho., He., Hö., A. 337, 8; vgl. WYROUBOW, A. ch. [5] 8, 467; GUI., C. r. 108, 180). Wird nach dem Erhitzen auf 100° (SK., A. 186, 378; Ho., He., Hö., A. 337, 7; Ho., Re., A. 340, 271) und Waschen mit Alkohol (SK., A. 186, 381; vgl. Ho., He., Hö., A. 337, 5, 31) wasserunlöslich. Löslich in rauchender Salzsäure zu einer tiefgelben Flüssigkeit, aus der beim Verdünnen anscheinend WILLIAMSON'S Violett fällt (Ho., He., Hö., A. 337, 8). Bildungswärme: vgl. CHRÉTIEN, C. r. 137, 193. Elektrolyse: SCHLAGDENHAUFFEN, J. 1863, 306. Einw. verschiedener Säuren: GUI., C. r. 108, 180; Ho., Re., A. 340, 272. Wird durch gelbes Blutlaugensalz in Everittsalz  $FeK_2[Fe(CN)_6]$  und rotes Blutlaugensalz umgesetzt (REINDEL, J. pr. [1] 102, 40); gibt mit Ferrosalzen unlösliches Turnbulls Blau (S. 79) (REIN., J. pr. [1] 102, 41; SK., A. 186, 383), mit Ferrisalzen unlösliches Berlinerblau (S. 78) (SK., A. 186, 383; Ho., He., Hö., A. 337, 12; Ho., Re., A. 340, 271; vgl. REIN., J. pr. [1] 102, 40). Einw. anderer Metallsalze: REIN., J. pr. [1] 102, 41; SK., A. 186, 378; WYROUBOW, A. ch. [5] 8, 468; CHR., C. r. 137, 192. Wird durch Ammoniak und Alkalien sofort zersetzt (REIN., J. pr. [1] 102, 40; Ho., He., Hö., A. 337, 8; Ho., Re., A. 340, 271). — Lösliches Turnbulls Blau heißen alle wasserlöslichen Produkte, die aus rotem Blutlaugensalz und Ferrosalzen entstehen (WILLIAMSON, A. 57, 234, 237; SKRAUP, A. 186, 379; HOFMANN, HEINE, HÖCHTLEN, A. 337, 9; MÜLLER, STANISCH, J. pr. [2] 79,

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

100). Sie sind in bezug auf Zusammensetzung und Eigenschaften identisch mit dem löslichen, zersetzlichen Berlinerblau (S. 80). (SK., A. 186, 379; K. A. HO., Hk., Hd., A. 337, 2, 9). —  $2\text{Fe}^{\text{III}}\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (LUCKOW, Ch. Z. 16, 837). Blauer Niederschlag. —  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{BaK}_2\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 15\text{H}_2\text{O} (?)$  (CHRÉTIEN, C. r. 137, 192). —  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{AgH}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (CHRÉTIEN, C. r. 137, 193).

Ferropentacyanverbindungen (Prussosalze) mit farblosen Kationen sind gelb und geben mit Kupfersulfat tiefbraunrote, mit Ferrichlorid tiefblaue Niederschläge, die sich äußerlich untereinander und von HATCHETTS Braun bezw. Berlinerblau nicht unterscheiden lassen (K. A. HOFMANN, A. 312, 5). — ●  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})] + 7\text{H}_2\text{O}$  (Ho., Z. a. Ch. 12, 148; A. 312, 12). Darst. Durch Einw. von Hydroxylamin auf Nitroprussidnatrium  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NO})] + 2\text{H}_2\text{O}$  (Ho., A. 312, 14). Rötlichgelbe Kugeln, aus Nadeln bestehend. Sehr leicht löslich in Wasser mit bräunlichgelber Farbe. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure 6 Mol. Wasser, bei 100° das siebente (Ho., A. 312, 13). Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Natriumferrocyanid und Ferrihydroxyd. Ammoniak erzeugt  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NH}_3)] + 6\text{H}_2\text{O}$ , Natriumnitrit  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{O} \cdot \text{NO})] + 10\text{H}_2\text{O}$ , Natriumsulfit  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{SO}_3)] + 9\text{H}_2\text{O}$ , Natriumarsenit  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{O} \cdot \text{AsO})] + 10\text{H}_2\text{O}$ . Bromwasser oxydiert zu  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})] + \text{aq}$ , Stickoxyd zu Nitroprussidnatrium  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NO})] + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})] + \text{aq}$  (MAHLA, B. 22, 111; vgl. K. A. HOFMANN, A. 312, 3). V. Im Reinigungskalk der Leuchtgasfabriken. Darst. Man fällt den wäbr. Auszug der Gasreinigungsmasse partiell mit Ferrichlorid und entfernt die ersten aus Berlinerblau bestehenden Niederschläge; später erzeugt Ferrichlorid einen dunkelvioletten Niederschlag, den man mit nicht überschüssiger, reiner Kalilauge zersetzt. Hellgelbe Krystallblättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. ● ● — ●  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NH}_3)] + 6\text{H}_2\text{O}$  (K. A. HOFMANN, Z. a. Ch. 10, 263; 12, 157; A. 312, 21; vgl.: WEITH, Z. 1865, 625; A. 147, 328; BUNGE, Z. 1866, 83). B. Aus Nitroprussidnatrium  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NO})] + 2\text{H}_2\text{O}$  durch Reduktion mit Natriumamalgam oder durch Behandlung mit Ammoniak; auch durch Reduktion mit Natriumsulfid oder Äthylmercaptan (Ho., Z. a. Ch. 12, 164). Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Die wäbr. Lösung zersetzt sich sehr schnell unter Bildung von Natriumferrocyanid, Ferrihydroxyd und Ammoniak. Verliert über Schwefelsäure  $3\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. Oxydationsmittel erzeugen im allgemeinen eine rotviolette Färbung unter Bildung von Ferripentacyanverbindungen. Bromwasser und Natronlauge erzeugen jedoch Natriumferropentacyannitrit  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{O} \cdot \text{NO})] + 10\text{H}_2\text{O}$ , das auch durch Einw. von Natriumnitrit in schwach alkal. Lösung bei 30–40° rasch entsteht. — Bariumferropentacyannamin: vgl. WEITH, A. 147, 331. —  $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NH}_3)] + 3\text{H}_2\text{O}$  (K. A. HOFMANN, Z. a. Ch. 10, 265; vgl. A. 312, 3). Weiße mikroskopische Schüppchen. ● ● —  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{SO}_3)] + 9\text{H}_2\text{O}$  (K. A. HOFMANN, Z. a. Ch. 11, 31; 12, 157; A. 312, 26; vgl. A. 312, 4, 5). B. Aus 20 g Nitroprussidnatrium  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NO})] + 2\text{H}_2\text{O}$  und 50 g einer 40%igen Natriumdisulfatlösung bei Zimmertemperatur. Hellgelbe Nadeln. Die gelbe Lösung wird beim Kochen mit Hydroxylamin und Natronlauge prachtvoll rot (Ho., Z. a. Ch. 11, 32). Durch Oxydationsmittel entstehen komplexe Ferripentacyanverbindungen und Natriumsulfat; Wasserstoffperoxyd läßt jedoch unverändert (Ho., Z. a. Ch. 11, 33; A. 312, 27). — ●  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{O} \cdot \text{NO})] + 10\text{H}_2\text{O}$  (quaternäres Nitroprussidnatrium) (K. A. HOFMANN, Z. a. Ch. 10, 272; Z. a. Ch. 11, 279; 12, 152; A. 312, 7, 11). B. Beim Behandeln von Nitroprussidnatrium  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NO})] + 2\text{H}_2\text{O}$  mit Natronlauge. Durch Vermischen von Natriumferropentacyanhydrat  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})] + 7\text{H}_2\text{O}$  mit Natriumnitrit. Gelbrote monokline (MUTTMANN, Z. a. Ch. 11, 279) Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Durch Behandlung mit Aldehyd oder Aceton entsteht Natriumferropentacyanhydrat, desgleichen durch Wasserstoffperoxyd (Ho., A. 312, 15, 17). —  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{O} \cdot \text{NO})]$  (K. A. HOFMANN, A. 312, 11). Gelbe Flocken. —  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{O} \cdot \text{NO})] + 2\text{H}_2\text{O}$  (Ho., Z. a. Ch. 11, 280; vgl. A. 312, 2). Gelber Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. ● ● — ●  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{O} \cdot \text{AsO})] + 10\text{H}_2\text{O}$  (K. A. HOFMANN, Z. a. Ch. 12, 154; vgl. A. 312, 4). B. Aus einer Lösung von 3 Tln. Nitroprussidnatrium  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{NO})] + 2\text{H}_2\text{O}$  und 4 Tln. Arsenitrioxyd in 10%iger Natronlauge. Rötlichgelbe Krystallkörner; unter dem Mikroskop gelbe Nadeln. Die gelbe wäbr. Lösung wird auf Zusatz von Ferrichlorid prachtvoll violett und beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge intensiv bläulichrot. Entfärbt allmählich Jod- und Permanganatlösung. —  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{O} \cdot \text{AsO})] + 5\text{H}_2\text{O}$  (K. A. HOFMANN, Z. a. Ch. 12, 156; vgl. A. 312, 4). Gelbe Nadelbüschel. Entfärbt allmählich Jod- und Permanganatlösung. ● ● — ●  $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6(\text{CO})] + \text{H}_2\text{O}$  (Carbonyl-ferrocyanwasserstoff) (MÜLLER, A. ch. [6] 17, 94; A. ch. [7] 30, 378). B. Manche Mutterlaugen von der technischen Darstellung des Kaliumcyanids geben mit Ferrichlorid einen violetten Niederschlag; man zerlegt denselben durch Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung, säuert die filtrierte Lösung mit Essigsäure schwach an und fällt alles Blutlaugensalz durch Bleiacetat aus; nachdem man filtriert und im Filtrat das überschüssige Blei entfernt hat, fällt man das schwach essigsaure Filtrat durch Kupfersulfat, zerlegt das Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff und läßt die überstehende

Ferropentacyan

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

Lösung im Dunkeln verdunsten (M., A. ch. [6] 17, 94). Farblose oder schwach gelbe Blättchen, die vom Licht rasch violett gefärbt werden. Leicht löslich in Wasser; löslich in Alkohol; unlöslich in Äther (M., A. ch. [7] 20, 378). Die wäbr. Lösung reagiert sauer. Bildungswärme: M. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 809,8 Cal., bei konstantem Druck: 808,90 Cal. (M., C. r. 142, 1516; A. ch. [8] 9, 263). Neutralisationswärme: M., C. r. 129, 963; A. ch. [7] 20, 379). Zersetzt sich beim Kochen unter Entwicklung von Cyanwasserstoff und Bildung eines blauvioletten Niederschlags (M., A. ch. [6] 17, 94). —  $Na_3[Fe(CN)_5(CO)] + 6H_2O$  (MULLER, A. ch. [6] 17, 95). Hellgelbe Nadeln. Verliert bei 110° alles Wasser. Wird durch naszierenden Wasserstoff nicht angegriffen. Läßt sich unter den üblichen Versuchsbedingungen mit Hydroxylamin, Hydrazin, Phenyl- und Methylphenylhydrazin nicht kondensieren. Mit Semicarbazid entsteht  $2Na_3[Fe(CN)_5(C:N:NH \cdot CO \cdot NH_2)] + H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + 2H_2O$  oder  $2Na_3[Fe(CN)_5(CO)] + 3H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  (s. bei Umwandlungsprodukten von Semicarbazid, Syst. No. 209) (MULLER, Bl. [3] 33, 946). —  $K_3[Fe(CN)_5(CO)] + 3\frac{1}{2}H_2O$  (MULLER, C. r. 104, 993; C. r. 126, 1422; Bl. [3] 21, 472; Bl. [3] 29, 24; STÖCKER, C. 1904 I, 1406). B. Entsteht auch durch Einw. von Kohlenoxyd auf gelbes oder rotes Blutlaugensalz (M., C. r. 126, 1422; Bl. [3] 21, 472; Bl. [3] 29, 24). Farblose oder schwachgelbe Kryställchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 148 Tle. Salz (M., C. r. 104, 993). Verliert bei 300–400° Kohlenoxyd und hinterläßt gelbes Blutlaugensalz und Ferrocyanid (M., C. r. 104, 994). Ist gegen Oxydationsmittel weit beständiger als gelbes Blutlaugensalz. Kaliumpersulfat, Salpetersäure (D: 1,33) und Ozon reagieren in der Kälte nicht. Kaliumpermanganat greift in neutraler Lösung nur schwach an, während in saurer Lösung eine lebhaft Reaktion unter Entwicklung von Cyanwasserstoff eintritt (M., Bl. [3] 29, 1158). Chlor bildet bei schnellem Einleiten zunächst ein unbeständiges Additionsprodukt  $K_3FeCl(CN)_5CO$ , bei längerer Einw. unter Entwicklung von Kohlensäure rotes Blutlaugensalz (M., Bl. [3] 29, 1161; vgl. M., C. r. 104, 995). Wird durch Bleinitrat und Bleiacetat nicht gefällt. Kupferacetat bewirkt Fällung der entsprechenden Kupferverbindung und eignet sich zur quantitativen Bestimmung (M., C. r. 126, 1423; vgl. M., Bl. [3] 21, 475). Nach STÖCKER ist der Wassergehalt schwankend. —  $Cu_3[Fe(CN)_5(CO)]_2 + aq$  (MULLER, A. ch. [6] 17, 99; vgl. C. r. 126, 1423; Bl. [3] 21, 475). Gelbgrüner, gelatinöser Niederschlag. Unlöslich in Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure. —  $Ag_3[Fe(CN)_5(CO)] + aq$  (MULLER, A. ch. [6] 17, 96). Käsiges Niederschlag, der sich auch im Dunkeln schnell schwärzt. —  $(UO_2)_3[Fe(CN)_5(CO)]_2 + 5H_2O$  (MULLER, A. ch. [6] 17, 97). Orangegelber Niederschlag. — Kobaltokaliumcarbonylferrocyanid (MULLER, A. ch. [6] 17, 98). Violetter Niederschlag. —  $Fe^{III}[Fe(CN)_5(CO)] + aq$  (MULLER, A. ch. [6] 17, 100; STÖCKER, C. 1904 I, 1406). Violetter Niederschlag. Zersetzt sich bei 100° (M.). Löslich in Oxalsäure mit violetter Farbe; unlöslich in Essigsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Citronensäure; löslich in den Salzen organischer Säuren; die Lösungen sind aber farblos oder schwach gelb (M.) ●●

Oxy-  
ferro-  
cyan

Oxyferrocyanide.  $Na_3Fe(CN)_5(OH) + Na_2SO_4 + 16H_2O$  (CHRÉTIEN, C. r. 141, 38). B. Auf Zusatz von Natronlauge zur alkoh. Lösung von  $Fe(CN)_5SO_2$  (S. 69). Weiße Nadeln (aus verdünntem Alkohol). —  $Ba_3[Fe(CN)_5(OH)]_2 + 4H_2O$  (CHRÉTIEN, C. r. 141, 39). Gelbe doppelbrechende Krystalle. Löslich in verdünnter Salzsäure. — Cuprioxoferrocyanide: BONG, C. r. 80, 559; BÖTTGER, C. 1880, 783.

Ferri-  
cyan

Ferricyanide. Das einfache Ferricyanid  $Fe(CN)_6$  ist nicht bekannt (K. A. HOFMANN, A. 352, 55; vgl.: POSSELT, A. 42, 168; KLEIN, A. 74, 87; MESSNER, Z. a. Ch. 9, 133; NICOLAYSEN, C. 1903 II, 827). Aus Ferrichloridlösung wird durch Kaliumcyanid Ferrihydroxyd gefällt (HAIDLEN, FRESSENIUS, A. 43, 133); beim Kochen von Kaliumcyanidlösung mit Ferrihydroxyd entsteht gelbes Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid) (WISLICIENUS, zitiert bei WEITH, A. 147, 325), bei überschüssigem Ferrihydroxyd aber Kaliumferricyanid (SCHAUP, A. 189, 376), welches zu den stark komplexen Ferricyaniden vom Typus  $Me_3[Fe(CN)_6]$  gehört, in denen — ebenso wie bei den Ferrocyaniden (s. S. 69) — das Eisen weder durch Alkalien, noch durch Alkalisulfide gefällt wird. — Die Ferricyanide mit farblosen Kationen sind meist rot gefärbt. Die Ferricyanide lassen sich durch Reduktionsmittel leicht in Ferrocyanide überführen; selbst das Tageslicht wirkt oft schon reduzierend; über ihr Oxydationsvermögen vgl. BONG, Bl. [2] 24, 265 (s. auch unter  $K_3[Fe(CN)_6]$ , S. 84). Potentialmessungen der Gemische von Ferro- und Ferricyaniden: SCHAUM, Z. El. Ch. 5, 318; SCHAUM, VON DER LINDE, Z. El. Ch. 9, 406. — Nachweis und qualitative Trennung der Ferricyanide von den Ferrocyaniden und Rhodaniden: BROWNING, PALMER, Z. a. Ch. 54, 315. Gewichtsanalytische Bestimmung: ROSE, Fr. 1, 196, 298; vgl. BORELLI, G. 37 I, 434. Maßanalytische Bestimmung: DE HAEN, A. 90, 160; LEUSSEN, A. 91, 240; GINTL, Z. 1867, 572.

Ferricyanwasserstoff (SCHAFARIK, J. pr. [1] 90, 18; vgl. JOANNIS, A. ch. [5] 26, 527; RAMMELSBERG, J. pr. [2] 39, 463). Braungüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther. Thermische Daten: J., A. ch. [5] 26, 529. Die wäbr. Lösung

*Stehen Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

scheidet bei längerem Stehen einen blauen Niederschlag ab (SCHAF. A. 42, 167), beim Kochen einen samtgrünen (Pos.). Wird durch Schwefelwasserstoff reduziert (Pos.). Chemisches Gleichgewicht zwischen Ferro- und Ferricyanwasserstoff: PRUD'HOMME, *Bl.* [2] 29, 1009. — Bildet mit organischen Basen krystallinische Verbindungen (BERNHEIMER, *B.* 12, 408; WURSTER, ROSE, *B.* 12, 1825). Die Verbindungen mit einigen Nitrosoderivaten tertiärer aromatischer Amine sind sehr wenig löslich in Wasser (W., R.). Bildet mit organischen Sauerstoffverbindungen verschiedener Körperklassen additionelle Produkte (*Ozonum-salze*) (DOLLFUS, A. 65, 224; BAEYER, VILLIGER, *B.* 34, 2679, 3613, 3617. Vgl.: BUFF, A. 91, 255; FREUND, B. 21, 936).

$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (BETTE, A. 23, 120; TABUGI, G. 26 II, 27). Rubinrote Säulen (B.).

$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{H}_2\text{O}$  (BETTE, A. 23, 117). Rubinrote Säulen. Leicht löslich in Wasser.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (Kaliumferricyanid, Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz). Von GMELIN entdeckt. *B.* Durch Oxydation von Kaliumferrocyanid mit Chlor (GMELIN, vgl. *Gm. I.* 376; POSSELT, A. 42, 170; RIECKHER, *J.* 1847—48, 479; KOLB, *J.* 1847—48, 479. Vgl. KASSNER, *Ch. Z.* 13, 1701), Brom (REICHARDT, *J.* 1870, 402), Ozon (SCHÖNBEIN, *J. pr.* [1] 35, 185; *Ann. d. Physik* 67, 83, 86), Wasserstoffperoxyd (BRODIE, *Ann. d. Physik* 120, 302; WELTZIEN, A. 138, 142), Bleiperoxyd (SCHÖ., *J. pr.* [1] 30, 147; *Ann. d. Physik* 67, 85; BÖTTGER, *J. pr.* [1] 76, 238; SEUBERLICH, *B.* 14, 507; vgl. KAS., *Ch. Z.* 13, 1701) oder Calciumplumbat (KAS.), Manganperoxyd (SCHÖ., *J. pr.* [1] 30, 148; SEUB., *B.* 14, 507; s. auch REINDEL, *J. pr.* [1] 76, 343) oder Kaliumpermanganat (WALKER, *Am.* 17, 68; KARSLAKE, *Am.* 37, 637) oder Persulfaten (BECK, D. R. P. 81927; 83966; *B.* 28 Ref., 698, 1036); auch durch elektrolitische Oxydation (v. HAYEK, *Z. a. Ch.* 39, 240; BROCHET, PETIT, *C. r.* 139, 855). Durch Kochen von überschüssigem Ferrihydroxyd in einer Kaliumcyanidlösung (SKRAUP, A. 189, 376; vgl. DE ROMILLY, *C. r.* 65, 866). In der Technik sind am meisten das von GMELIN entdeckte Chlorierungsverfahren und die durch KASSNER verbesserte Bleiperoxydmethode verbreitet (vgl. BERTELSMANN, *Technologie der Cyanverbindungen* [München und Berlin 1906], S. 271 ff.). — Dunkelrote, monoklin prismatische (FOCK, *J. pr.* [2] 39, 460; vgl.: SCHABUS, *J.* 1850, 359; HANDL, *J.* 1859, 276) Krystalle. D: 1,8004 (SCHABUS, *J.* 1850, 359), 1,845 (WALLACE, *Soc.* 7, 80), 1,849 (SCHIFF, A. 113, 199), 1,817 (BUGNET, *J.* 1861, 15); D<sup>-100</sup>: 1,8944 (DEWAR, *Chem. N.* 91, 218). Dichte der wäbr. Lösungen verschiedener Konzentration: SCHIFF, A. 113, 199; WALLACE, *Soc.* 7, 80; JONES, BASSETT, *Am.* 34, 315; JONES, *Ph. Ch.* 55, 417. 1 Tl. Salz löst sich in 3,03 Tln. Wasser von 4,4°, in 2,73 Tln. von 10°, in 2,54 Tln. von 15,6°, in 1,70 Tln. von 37,8°, in 1,29 Tln. von 100°, in 1,21 Tln. von 104,4° (WALL., *Soc.* 7, 80). Einfluß des Drucks auf die Löslichkeit: SORBY, *J.* 1863, 96. Gefrierpunktniedrigung der wäbr. Lösung: RAOULT, *C. r.* 87, 169; JON., BAS., *Am.* 34, 314; JON., *Ph. Ch.* 55, 417; vgl. RA., A. ch. [6] 2, 82; Siedepunkterhöhung: RA., *C. r.* 87, 169. Siedepunkt der gesättigten wäbr. Lösung: 104,4° (WALL., *Soc.* 7, 80). Unlöslich in Alkohol. Unlöslich in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, KRAUS, *Am.* 20, 824). Unlöslich in Methylacetat (NAUMANN, *B.* 42, 3790). Molekulares Lösungsvolum: TRAUBE, *Z. a. Ch.* 8, 36, 74. Pleochroismus: SCHABUS, *J.* 1850, 165. Über die Absorption s.: BEER, *Ann. d. Physik* 82, 434, 440; JONES, STRONG, *C.* 1909 II, 961. Bildungs- und Lösungswärme: JOANNIS, A. ch. [5] 26, 520. Magnetisierungskoeffizient: MESLIN, *C. r.* 140, 782, 1330. Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 541; JON., BAS., *Am.* 34, 314; JON., *Ph. Ch.* 55, 417. — Die wäbr. Lösung zersetzt sich im Sonnenlicht unter Bildung des gelben Blutlaugensalzes und Abscheidung von Ferrihydroxyd (SCHÖNBEIN, *Ann. d. Physik* 67, 89; LUCKOW, *Ch. Z.* 15, 1492; MATUSCHEK, *Ch. Z.* 25, 411, 522, 601, 742). Das feste Salz sowohl, wie seine wäbr. Lösung zersetzt sich beim Erwärmen unter Bildung des gelben Blutlaugensalzes (BOUDAULT, *J. pr.* [1] 36, 24; WALLACE, *Soc.* 7, 77; LUCKOW, *Ch. Z.* 15, 1492). Einw. von Fluor: MOISSAN, A. ch. [6] 24, 259. Bei der Einw. von Chlor scheidet sich Berlinergrün  $\text{Fe}^{III}[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6] + \text{aq}$  ab (PELOUZE, A. ch. [2] 69, 40; SKRAUP, A. 189, 375; MESSNER, *Z. a. Ch.* 9, 133. Vgl.: POSSELT, A. 42, 170; SK., A. 189, 369). Brom erzeugt schwarzes Eisencyanid  $\text{Fe}^{II}\text{Fe}^{III}[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]_2$  (?) (REYNOLDS, *Soc.* 53, 769; vgl. SK., A. 189, 368). Verhalten gegen Jod: STADELER, A. 151, 23; SK., A. 189, 369; vgl. WALLACE, *Soc.* 7, 77. Bei der Einw. von salpetriger Säure oder Salpetersäure entsteht Kaliumnitroprussid  $\text{K}_2[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ , s. aber auch MES., *Z. a. Ch.* 9, 133. Wasserstoffperoxyd gibt gelbes Blutlaugensalz, welches in Gegenwart von Ferrisalz Berlinerblau bildet (WELTZIEN, A. 138, 144; vgl. BRODIE, *Ann. d. Physik* 120, 303). Wird durch die Alkalimetalle bzw. ihre Amalgame leicht zu gelbem Blutlaugensalz reduziert (WELTZIEN, A. 136, 166; vgl. GINTL, *Z.* 1867, 572). Schwefelwasserstoff reduziert zu gelbem Blutlaugensalz und Ferrokaliunferrocyanid  $\text{Fe}^{II}\text{K}_2[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]$  (VENDITORI, R. A. L. [5] 15 I, 370; vgl. WILLIAMSON, A. 57, 237). Thioschwefelsaures Natrium reduziert gleichfalls zu gelbem Blutlaugensalz unter Abscheidung von Schwefel (LOEWE, *J.* 1857, 273; DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 433; FROEHDE, *Ann. d. Physik* 119, 320). Schweflige Säure wirkt auf die wäbr. Lösung bei Lichtabschluß und Zimmertemperatur nicht ein, während bei Siedetemperatur Blaubildung erfolgt (MATUSCHEK, *Ch. Z.* 25, 587. Vgl.: SCHÖNBEIN, *J. pr.* [1] 30, 141;

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

WALLACE, *Soc.* 7, 78). Wegen seiner leichten Reduzierbarkeit ist rotes Blutlaugensalz, namentlich in alkal. Lösung, ein kräftiges Oxydationsmittel (MONTHERS, *J. pr.* [1] 41, 118; WALL., *Soc.* 7, 77; KASSNER, *Ch. Z.* 13, 1302, 1407). Schon die alkalischen Lösungen zersetzen sich beim Erhitzen und bilden gelbes Blutlaugensalz (BOUDAULT, *J. pr.* [1] 36, 25; MON., *J. pr.* [1] 41, 118; PLAYFAIR, *Soc.* 9, 129; BLOXAM, *Chem. N.* 48, 73; KASSNER, *Ch. Z.* 13, 1407); sie oxydieren sehr viele Metalloxyde schon bei gewöhnlicher Temperatur (SCHÖNBEIN, *J. pr.* [1] 30, 135; BOUDAULT, *J. pr.* [1] 36, 23; BOUDET, *Berzelius' Jahresberichte* 26, 240; WALLACE, *Soc.* 7, 77; SKRAUP, *A.* 186, 380) und entwickeln aus Wasserstoffperoxyd unter Bildung von gelbem Blutlaugensalz Sauerstoff (BRIDIE, *Ann. d. Physik* 120, 303; KASSNER, *Ch. Z.* 13, 1302, 1338). Die alkal. Lösungen werden auch vielfach zur Oxydation organischer Körper (WALL., *Soc.* 7, 78; vgl. SCHÖN., *J. pr.* [1] 30, 137) benutzt; sie entfärben z. B. Indigo (MEERER, *J. pr.* [1] 42, 44; WALL., *Soc.* 7, 78). Chemisches Gleichgewicht zwischen Ferro- und Ferricyanalkalium in Gegenwart von Alkalien: PRUD'HOMME, *Bl.* [3] 29, 1010. Einw. von Schwefelsäure: WILLIAMSON, *A.* 57, 243; ROSE, *Fr.* 1, 194; MESSNER, *Z. a. Ch.* 9, 133; von Kieselfluorwasserstoffsäure: MATUSCHEK, *Ch. Z.* 25, 327; von Kohlen-säure: HILGER, TAMBA, *C.* 1889 II, 717; MATUSCHEK, *Ch. Z.* 25, 815. Zersetzung durch Metalle: HÜNFELD, *J. pr.* [1] 7, 23; SCHÖNBEIN, *J. pr.* [1] 30, 129; WALLACE, *Soc.* 7, 77; LÖWE, *J.* 1857, 273; EDER, *J. pr.* [2] 16, 211; vgl.: EDER, *C.* 1876, 569; EDER, Tóth *C.* 1877, 48, 61. Wird durch Erhitzen mit Ammoniumchlorid zersetzt (ROSE, *Fr.* 1, 198). Wird durch Kochen mit Quecksilberoxyd quantitativ in Quecksilbercyanid umgewandelt (ROSE, *Fr.* 1, 299). Gibt mit Mercurichlorid in neutraler bzw. saurer Lösung Quecksilbercyanid bzw. freien Cyanwasserstoff (FELD, *D. R. P.* 141024; *C.* 1903 I, 1105). Reaktion mit Ferrichlorid: KATO, *C.* 1909 II, 261. Einw. auf die ammoniakalischen Lösungen einiger Schwermetallsalze: VITALI, *C.* 1906 II, 1780; GROSSMANN, *Ch. Z.* 31, 37. Einw. von Äthyl-jodid: GUILLEMARD, *C. r.* 144, 327; *Bl.* [4] 1, 533; *A. ch.* [8] 14, 388. — Ist ungiftig (GANNASSINI, *C.* 1905 I, 1268). Verhindert die Koagulation des Blutes in  $\frac{1}{70}$ -molarer Lösung (LAGUIER DES BANCLES, *C. r.* 147, 266). — Findet technische Verwendung im Zeugdruck (MEERER, *J. pr.* [1] 42, 44; vgl. WALLACE, *Soc.* 7, 78; KASSNER, *Ch. Z.* 13, 1302) und dient zur Herstellung lichtempfindlicher Papiere (vgl. VOGEL, Photographische Mitteilungen 1871, 273). Gerbwirkung: LÜPPO-CRAMEER, *C.* 1907 II, 414. — Zur analytischen Verwendung vgl. LUCKOW, *Ch. Z.* 15, 1492; 16, 164, 835, 1428, 1449. — Gewichtsanalytische Bestimmung mit Quecksilberoxyd: ROSE, *Fr.* 1, 299, 301. — Maßana-lytische Bestimmung kann durch direkte Titration mit alkal. Natriumsulfarseniat ( $NaAsS_3$ ) (LIESCHING, *Soc.* 6, 31) oder salzsaurem Zinnchlorür (WALL., *Soc.* 7, 79) erfolgen, sowie durch Titration des mit alkal. Bleioxyd reduzierten Salzes mit Kaliumpermanganat (DE HAEN, *A.* 90, 162; vgl. GINTL, *Z.* 1867, 572). Oder man versetzt die wäßr. Lösung mit Kalium-jodid — kinetische Untersuchungen dieser Reaktion: DONNAN, LE ROSSIGNOL, *Soc.* 83, 703; JUST, *Ph. Ch.* 63, 513 —, fügt genügend konz. Salzsäure hinzu und titriert das aus-geschiedene Jod mit schwefliger Säure (LENSSEN, *A.* 91, 240); Modifikation dieses Ver-fahrens: MOHR, *A.* 105, 62. Man reduziert mit alkal. Wasserstoffperoxyd (KASSNER, *Ar.* 228, 184; RUPP, SCHIEDT, *B.* 35, 2434) oder Ferrosulfat (RU., SCH., *B.* 35, 2434) und titriert das entstandene Kaliumferrocyanid mit Kaliumpermanganat (KAS.) oder Jod (RU., SCH.). Gasvolumetrische Bestimmung mit alkal. Wasserstoffperoxyd: QUINCKE, *Fr.* 31, 6. — Quantitative Elektroanalyse an Silberanoden: HILDEBRAND, *Am. Soc.* 29, 447. —  $K_3[Fe(CN)_6]$  +  $H_2O$  ( $\beta$ -Kaliumferricyanid)<sup>1)</sup> (LOCKE, EDWARDS, *Am.* 21, 193, 413). *B.* Durch Behandlung einer heißen Lösung des roten Blutlaugensalzes mit Salzsäure. Grünlichgelbe Nadeln.

$K_3[Fe(CN)_6]$  + KI (PREUSS, *A.* 29, 323; MOHR, *A.* 105, 58; vgl. BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 206). *B.* Beim Auflösen von Jod in gelbem Blutlaugensalz. Gelbe Blättchen. Sehr unbeständig. —  $K(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$  (SCHALLER, *Bl.* [2] 1, 275; JACQUEMIN, *Bl.* [2] 1, 349; SCHALLER, *Bl.* [2] 2, 93; MATUSCHEK, *Ch. Z.* 29, 439). Prismen (SCH.). Löslich in 1,8 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (SCH.); die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Sieden. Findet Verwendung beim Zeugdruck mit Anilinschwarz. —  $KNa_2[Fe(CN)_6]$  (REINDEL, *J. pr.* [1] 102, 44. Vgl.: WYROUBOW, *Bl.* [2] 12, 101; REINDEL, *Z.* 1870, 147). Rubin-rote Oktaeder. Löslich in 1,8 Tln. kaltem Wasser. —  $K_2Na_3[Fe(CN)_6]_2$  (LAURENT, *J.* 1849, 291). Granatrote Krystalle. —  $K_2Na_3[Fe(CN)_6]_2 + 6H_2O$  (LAURENT, *J.* 1849, 292). Schwarz-braune sechsseitige Prismen. —  $K_2Na[Fe(CN)_6]$  (WYROUBOW, *Bl.* [2] 12, 101; vgl. REINDEL, *J.* 1870, 147). Krystallinisch.

Berylliumferricyanid: TOCZYNSKI, *Z.* 1871, 276.

$Mg_2[Fe(CN)_6]_2 + 10H_2O$  (BETTE, *A.* 23, 124; TH. FISCHER, P. MÜLLER, *Ch. Z.* 25, 321). Dunkelrote Krusten, die beim Zerreiben ein ockergelbes Pulver liefern. —  $Mg(NH_4)$

<sup>1)</sup> Nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlussstermin [1. I. 1910] weisen HAUSER, BIALSKI (*B.* 45, 3516) nach, daß dieser Körper nur gewöhnliches rotes Blutlaugensalz, verun-reinigt durch Berlinerblau, ist.

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

$[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 6\text{H}_2\text{O}$  (TH. FISCHER, P. MÜLLER, *Ch. Z.* 25, 322). Schmutziggelbes Pulver. —  $\text{MgNa}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 6\text{H}_2\text{O}$  (TH. FISCHER, P. MÜLLER, *Ch. Z.* 25, 322). Dunkelbraune Krusten. —  $\text{MgK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{H}_2\text{O}$  (REINDEL, *J. pr.* [1] 103, 170; TH. FISCHER, P. MÜLLER, *Ch. Z.* 25, 322). Braune Krusten.

$\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 12\text{H}_2\text{O}$  (BETTE, A. 23, 126; TH. FISCHER, P. MÜLLER, *Ch. Z.* 25, 321). Orange gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (B.); die wäßr. Lösung zersetzt sich leicht beim Erwärmen (F., M.). —  $\text{Ca}(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (F., M., *Ch. Z.* 25, 322). Dunkelrote Krystalle. —  $\text{CaNa}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 5\text{H}_2\text{O}$  (F., M., *Ch. Z.* 25, 322). Nadeln. —  $\text{CaK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (F., M., *Ch. Z.* 25, 322; vgl. MOSANDER, *Ann. d. Physik* 25, 391). Dunkelrote Krystalle.

$\text{Sr}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 14\text{H}_2\text{O}$  (TH. FISCHER, P. MÜLLER, *Ch. Z.* 25, 321). Rotbraune Prismen. —  $\text{Sr}(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (F., M., *Ch. Z.* 25, 322). Schwarzrote Krystalle. —  $\text{SrNa}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (F., M., *Ch. Z.* 25, 322). Pfirsichrote Krystalle. —  $\text{SrK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (F., M., *Ch. Z.* 25, 322; vgl. REINDEL, *Z.* 1870, 147). Rubinrote Krystalle.

$\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 20\text{H}_2\text{O}$  (SCHULER, *J.* 1878, 330; RAMMELSBERG, *J. pr.* [2] 39, 462; TH. FISCHER, P. MÜLLER, *Ch. Z.* 25, 321). Braunrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol (SCH.; F., M.). Verliert bei  $100^\circ$  14 Mol. Wasser (SCH.; R.). —  $\text{Ba}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{BaBr}_2 + 20\text{H}_2\text{O}$  (RAMMELSBERG, *J. pr.* [2] 39, 462). Schwarzbraune Krystalle. Verliert bei  $170^\circ$  18 Mol. Wasser. —  $\text{Ba}(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{H}_2\text{O}$  (TH. FISCHER, P. MÜLLER, *Ch. Z.* 25, 322). Krystalle. —  $\text{BaNa}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O}$  (TH. FISCHER, P. MÜLLER, *Ch. Z.* 25, 322). Braunrote Lamellen. —  $\text{BaK}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{H}_2\text{O}$  (BETTE, A. 23, 129; TH. FISCHER, P. MÜLLER, *Ch. Z.* 25, 322; vgl. REINDEL, *J. pr.* [1] 103, 170). Dunkelrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser (B.).

$\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 433; LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837, 1429). Ockerfarbiger Niederschlag. Wird durch thioschwefelsaures Natrium zu Zinkferrocyanid reduziert (D.). Oxydationsvermögen: BONG, *Bl.* [2] 24, 266.

$\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 838). Ockerfarbiger Niederschlag. Löslich in Ammoniak- und Kaliumcyanidlösung. Wird durch Natriumthiosulfat reduziert (DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 438). —  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{aq} (?)$  (WYROUBOW, *A. ch.* [5] 10, 414). Gelbe rhomboedrische Täfelchen. —  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2][\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{aq}$  (WYROUBOW, *A. ch.* [5] 10, 413; vgl. *A. ch.* [5] 6, 450). Rote rhomboedrische Prismen.

$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 434; LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 838, 1429; vgl. ILES, *Fr.* 18, 586). B. Aus rotem Blutlaugensalz und einer frisch bereiteten Lösung von Cuprintrat oder -chlorid als braungelber Niederschlag. Zur Kolloidbildung vgl. LÜFFO-CRAMER, *C.* 1907 II, 415. Wird durch thioschwefelsaures Natrium sofort reduziert (D., *J. pr.* [1] 79, 434). Oxydationswirkung auf organische Verbindungen: SCHAEER, *Ar.* 239, 617; vgl. BONG, *Bl.* [2] 24, 266. —  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{Cu}(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 1429; vgl. L., *Ch. Z.* 16, 838). —  $3\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 2\text{CuK}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 838, 1429; vgl. WILLIAMSON, *A.* 57, 245).

$\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 838, 1429). Ziegelroter Niederschlag. Zur Kolloidbildung vgl. LOTTERMOSE, *J. pr.* [2] 72, 50. Verhalten gegen Ammoniak: BLOXAM, *J.* 1883, 1596; LUCKOW. Verhalten gegen Kalilauge und Silberoxyd: BLOXAM, gegen Natriumthiosulfat: DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 437. Einw. von Äthyljodid: GUILLEMER, *C. r.* 144, 327; *Bl.* [4] 1, 533; *A. ch.* [8] 14, 395. —  $2\text{Ag}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} (?)$  (GINTL, *J. pr.* [1] 108, 109; *J.* 1869, 321). Granatrote, monoklin prismatische (v. ZEPHAROVICH, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* 59, 797) Krystalle.  $D^{20}_4$ : 2,42–2,47. Unlöslich in Wasser; wird durch heißes Wasser teilweise zersetzt (vgl. BLOXAM, *J.* 1883, 1596).

Thallokaliumpferrocyanide: TH. FISCHER, BENZIAN, *Ch. Z.* 26, 49.

$\text{Ce}[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{H}_2\text{O}$  (JOLIN, *Bl.* [2] 21, 535). Schmutziggelbes Pulver. Löslich in Wasser, außer wenn es getrocknet ist.

$\text{Zr}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (HORNBERGER, A. 181, 236). B. Wäßr. Zirkonsalzlösung gibt mit Kaliumferrocyanid einen hellgelben Niederschlag (vgl. CHEVREUL, *A. ch.* [2] 13, 248; BOISBAUDEAN, *C. r.* 94, 1625), der beim Erwärmen und Trocknen Cyanwasserstoff abgibt und dabei blau wird. Unlöslich in Wasser.

$\text{Sn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 838). Bläulichweißer voluminöser Niederschlag.  $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{H}_2\text{O}$  (DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 436; SCHULER, *J.* 1878, 330; vgl. RAMMELSBERG, *J. pr.* [2] 39, 455, 461). Gelbbraune Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (SCH.). Wird durch thioschwefelsaures Natrium sofort reduziert (D.). Zersetzt sich am Licht (SCH.). Einw. von Fluor: MOISSAN, *A. ch.* [6] 24, 259. Wird in wäßr. Lösung durch fein verteiltes Silber zu Silber- und Blei-ferrocyanid reduziert (EDER, *J. pr.* [2] 16, 213). —  $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (SCHULER, *J.* 1878, 330; RAMMELSBERG, *J. pr.* [2] 39, 456, 457. Vgl. GINTL, *J.* 1869, 323; WYROUBOW, *A. ch.* [5] 10, 409; JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 527). Monoklin (RAMMELSBERG, FOCK, *J. pr.* [2] 39, 457; vgl. ZEPHAROVICH, *J.* 1869, 324). Löslich in 13,31 Tln. Wasser von  $16^\circ$  (SCH.). —  $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{Pb}(\text{OH})_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  (SCHULER, *J.* 1878, 331; vgl. RAMMELSBERG, *J. pr.* [2] 39, 461).

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

Rotbraune Würfel. —  $Pb(NH_4)[Fe(CN)_6] + 3H_2O$  (SCHULER, *J.* 1878, 331). Wahrscheinlich dem entsprechenden Bleikaliumferricyanid isomorph (vgl. RAMMELSBERG, *J. pr.* [2] 39, 461). —  $PbK[Fe(CN)_6] + 3H_2O$  (WYROUBOW, *A. ch.* [5] 10, 409; SCHULER, *J.* 1878, 330, 331; RAMMELSBERG, *J. pr.* [2] 39, 456, 459; vgl. JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 527). Rhombisch bipyramidal (W.; FOCK, *J. pr.* [2] 39, 460). Löslich in 4,75 Tln. Wasser von 16° (SCH.); unlöslich in Alkohol (W.).

$Bi[Fe(CN)_6]$  (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 838). Hellgelber Niederschlag. Unlöslich in Ammoniak-, Ammoniumcarbonat- und Kaliumcyanidlösung. —  $Bi_3[Fe(CN)_6]_2$  (MUIR, *C.* 1877, 339, 386; *Soc.* 31, 654; *Soc.* 32, 41). Olivengrün oder lohgelb; amorph. Wird durch Chlor bei Gegenwart von Wasser oder Alkalien zersetzt. Wird durch Natriumamalgam zu Ferrocyanid reduziert.

Chromferricyanid (STREIBSBERG, *J.* 1864, 304). —  $[Cr(NH_3)_3(H_2O)] [Fe(CN)_6]$  (+  $\frac{1}{2}H_2O$ ) (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 49; vgl. JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 31, 91). Gelbbraune Krystalle von augitischer Gestalt. —  $[Cr(NH_3)_3][Fe(CN)_6]$  (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 30, 30). Orangegelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser.

Üranferricyanid. Ist als Kolloid darstellbar (LÜPPO-CRAMER, *C.* 1907 II, 415).

$Mn_3[Mn(CN)_6] + 2MnK[Fe(CN)_6]$  (?) (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837, 1429).

$Co_3[Fe(CN)_6]_2$  (DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 435; LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837, 1429). Rotbrauner Niederschlag. Wird durch thioschwefelsaures Natrium allmählich reduziert (D.). —  $Co_3[Fe(CN)_6]_2 + 4NH_3 + 6H_2O$  (BRAUN, *A.* 125, 164). Kakaofarbiges Pulver. —  $[Co(NH_3)_4Cl_2][Fe(CN)_6]$  (WEBER, KLEIN, *Z. a. Ch.* 14, 40). Grün; krystallinisch. Zersetzlich. —  $[Co(NH_3)_5(H_2O)][Fe(CN)_6] + \frac{1}{2}H_2O$  (GIBBS, GENTH, *J. pr.* [1] 72, 154; CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 48). Orangerote Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser; zersetzt sich mit heißem Wasser. —  $[Co(NH_3)_5][Fe(CN)_6]$  (BRAUN, *A.* 125, 182; vgl. GIBBS, GENTH, *J. pr.* [1] 72, 161). Gelbe Krystalle. Unlöslich in kaltem und heißem Wasser. —  $2Co(NH_3)[Fe(CN)_6] + Co_3[Co(CN)_6]_2$  (?) (LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837, 1429).

$Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  (DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 435; LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 837, 1429). Ockerfarbiger Niederschlag. Löslich in Ammoniak (L.). Wird durch thioschwefelsaures Natrium allmählich reduziert (D.). —  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2 + 4NH_3 + H_2O$  (REYNOSO, *A. ch.* [3] 30, 254; vgl. *J. pr.* [1] 51, 121). Gelbgefärbter, in Ammoniak löslicher Niederschlag.

$Fe^{III}[Os(CN)_6] + xH_2O$  s. S. 57, Z. 19 v. oben.

$[Ir(NH_3)_5][Fe(CN)_6]$  (PALMAER, *Z. a. Ch.* 10, 383). Orangerote mikroskopische Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Eisenplatocyanid s. S. 61, Z. 10 v. oben. — Eisenplatidibromotetracyanid s. S. 62, Z. 17 v. oben.

$Hg_3[Fe(CN)_6]$  (FERNEKES, *Am. Soc.* 28, 604; vgl. LUCKOW, *Ch. Z.* 16, 838). Creme-farbener Niederschlag, der an der Luft schnell blau wird. Verhalten gegen Natriumthiosulfat: DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 439. —  $Hg_3[Fe(CN)_6]_2$  (FERNEKES, *Am. Soc.* 28, 603). B. Nur in alkoh.-äther. Lösung. Hellgelber Niederschlag. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich in Wasser leicht unter Entwicklung von Cyanwasserstoff und unter Blaufärbung. Verhalten gegen Natriumthiosulfat: DIEHL, *J. pr.* [1] 79, 439. —  $FeCl_3 + 2Hg(CN)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$  (DEXTER, *Z.* 1862, 598).

$Fe^{II}Fe^{III}[Fe(CN)_6]_2$  (?) (schwarzes Eisencyanid) (REYNOLDS, *Soc.* 53, 769; vgl.: BONG, *Bl.* [2] 24, 268; SKRAUP, *A.* 189, 368). Zur Zusammensetzung vgl.: K. A. HOFMANN, HEINE, HÖCHTLEN, *A.* 337, 11; MÜLLER, STANISCH, *J. pr.* [2] 79, 82. —  $Fe^{III}[Fe(CN)_6] + aq$  (Berlinergrün) (PELOUZE, *A. ch.* [2] 69, 40; WILLIAMSON, *A.* 57, 232, 243; MESSNER, *Z. a. Ch.* 9, 133; NICOLAYSEN, *C.* 1903 II, 827. Vgl.: POSSELT, *A.* 42, 167, 170; BONG, *Bl.* [2] 24, 266; SKRAUP). B. Durch Oxydation des gelben oder roten Blutlaugensalzes mit Chlor oder Salpetersäure (Pos.; ME.). (Zur Salpetersäureoxydation vgl. auch unten die Bildung der Nitroprusside  $Me_2[Fe(CN)_5(NO)]$ .) Durch Oxydation von Ferrokaliunferrocyanid (ME.) oder (löslichem, zersetzlichem) Berlinerblau (W.; ME.). Durch Kochen von rotem Blutlaugensalz mit 10%iger Schwefelsäure (ME.; vgl. W.). Durch Umsetzung von Ferrichlorid mit Kaliumferricyanid (ME.; N.). Grünes Pulver. Unlöslich in Wasser und Salzsäure. Zersetzt sich leicht zu Berlinerblau (W.; ME.). Zerfällt mit Alkalien in Ferrihydroxyd, gelbes und rotes Blutlaugensalz (W.).

Ferripentacyanverbindungen (Prussisalze) sind rot bis violett und werden durch Kupfersulfat grünlichblau, durch Ferrichlorid überhaupt nicht gefällt (K. A. HOFMANN, *A.* 312, 5). —  $Na_4[Fe(CN)_5(H_2O)] + aq$  (Ho., *A.* 312, 18). B. Durch Oxydation von Natriumferropentacyanhydrat  $Na_3[Fe(CN)_5(H_2O)] + 7H_2O$  mit Brom, salpetriger Säure oder in essigsaurer Lösung mit Permanganat. Blauviolett Pulver. Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser. Methyalkoholische Natronlauge reduziert zu Natriumferropentacyanhydrat  $Na_3[Fe(CN)_5(H_2O)] + 7H_2O$ . —  $Na_3[Fe(CN)_5(NH_3)] + H_2O$  (Ho., *A.* 312, 24). B. Aus dem Ferrosalz  $Na_2[Fe(CN)_5(NH_3)] + 6H_2O$  durch Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung. Dunkelgelbes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser mit bräunlichroter Farbe. Natriumnitrit in schwach alkalischer Lösung erzeugt Natriumferropentacyannitrit  $Na_4[Fe(CN)_5(ONO)] +$

Ferri-  
penta-  
cyan

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

$10\text{H}_2\text{O}$ . — Verbindungen vom Typus  $\text{Me}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$  (Nitroprusside) werden erhalten bei der Einw. von Salpetersäure auf gelbes oder rotes Blutlaugensalz (PLAYFAIR, A. 74, 317; ROUSSIN, J. 1852, 438; OVERBECK, J. 1852, 438; SCHAFARIK, J. pr. [1] 90, 19; HYDE, Am. Soc. 19, 23), bei der Einw. von Stickstoffdioxid (BUNGE, Z. 1866, 82; vgl. PLAYFAIR) oder salpetriger Säure (HADOW, Soc. 19, 341; vgl. WEITH, A. 147, 337; MARIE, MARQUIS, C. r. 122, 473) auf rotes Blutlaugensalz, beim Kochen von rotem Blutlaugensalz mit Natriumnitrit und -disulfid (PRUD'HOMME, C. r. 111, 45). Andere Darstellungsmethoden: Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf den Niederschlag, welchen Kaliumcyanid in Ferrosulfatlösung bewirkt (STÄDELER, A. 151, 1). Aus den Nitrososulfureten des Eisens mit Kalium- oder Mercuricyanid (ROUSSIN, A. ch. [3] 52, 301; A. 107, 124; PAVEL, B. 15, 2614). Bei der Einw. von Stickoxyd oder salpetriger Säure auf Ferropentacyanverbindungen (K. A. HOFMANN, Z. a. Ch. 10, 272; 11, 34; 12, 152). Beim Erwärmen des gelben Blutlaugensalzes mit salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade (neben Stickstoff, Salmiak, Cyanwasserstoff und Ferriammoniumferrocyanid) (K. A. HOFMANN, ARNOLDI, B. 39, 2204). Vgl. auch: DAVY, J. pr. [1] 59, 502; BONG, Bl. [2] 24, 268; SKRAUP, A. 189, 369. — Zur Formulierung vgl.: ÉTARD, BÉMONT, C. r. 99, 975; Ho., A. 312, 1; MIOLATI, Z. a. Ch. 25, 318. Verhalten gegen Sulfite: BOEDEKER, A. 117, 193; FAGES, C. r. 134, 1143; Ho., Z. a. Ch. 11, 31; A. 312, 26. Schwefelalkalireaktion siehe unten beim Natriumsalz. Volumetrische Bestimmung der löslichen Nitroprusside: FONZES-DIACON, CARQUET, Bl. [3] 29, 636. —  $\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] + \text{H}_2\text{O}$  (PLAYFAIR, A. 74, 325; BABYER, VILLIGER, B. 35, 1206; vgl. JOANNIS, A. ch. [5] 26, 628). Dunkelrote Krystalle. Äußerst zerfließlich. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; die wäbr. Lösung reagiert stark sauer. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. —  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] + aq$  (PLAYFAIR, A. 74, 334). Dunkelrote, rhombisch bipyramidale Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei. —  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] + 2\text{H}_2\text{O}$  (Nitroprussidnatrium) (PLAYFAIR, A. 74, 328; KYD, A. 74, 341; ROUSSIN, J. 1852, 438; SCHAFARIK, J. pr. [1] 90, 19; HADOW, Soc. 19, 341; WEITH, A. 147, 337; K. A. HOFMANN, Z. a. Ch. 10, 259, 272; 11, 34; 12, 152; HYDE, Am. Soc. 19, 23; vgl. PAVEL, B. 15, 2613). Rubinrote, rhombisch bipyramidale (PLAYFAIR, A. 74, 328; RAMMELSBERG, Ann. d. Physik 87, 107) Krystalle. D: 1,713–1,731 (SCHRÖDER, B. 13, 1073). D<sup>180</sup>: 1,7196; D<sup>17</sup>: 1,6803 (DEWAR, Chem. N. 91, 218). D<sup>20</sup>: 1,6896 (CLARKE, DUDLEY, J. 1877, 43). Löslich in  $2\frac{1}{2}$  Tln. Wasser von  $16^\circ$  (PLAYFAIR, A. 74, 328; vgl. HYDE, Am. Soc. 19, 24). Löslich in Alkohol (SCHAFARIK). Leitfähigkeit: WALDEN, Z. a. Ch. 23, 375. Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum in Natriumferrocyanid, Cyan und Stickoxyd (ÉTARD, BÉMONT, C. r. 99, 1026; vgl.: WEITH, A. 147, 335; PAVEL, B. 15, 2613). Entwickelt beim Glühen mit Natronkalk Ammoniak (PA., B. 15, 2614). Zersetzt sich mit Wasser, namentlich im Sonnenlicht und beim Aufkochen (OVERBECK, Ann. d. Physik 87, 110; STÄDELER, A. 151, 17; vgl. PLAYFAIR, A. 74, 328). Zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge in Natriumferrocyanid, Ferrihydroxyd und Natriumnitrit (PLAYFAIR, A. 74, 328; WEITH, A. 147, 315; STÄDELER, A. 151, 17; PAVEL, B. 15, 2614). Zersetzt sich durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (ROSE, Fr. 1, 195). Elektrolytische Zersetzung: SCHLAGDENHAUFFEN, J. 1863, 306; WEITH, A. 147, 333. Zink und Salzsäure wirken nicht ein (WEITH, A. 147, 328; K. A. HOFMANN, Z. a. Ch. 11, 31). Einw. von Natriumamalgam: WEITH, Z. 1865, 625; A. 147, 328; BUNGE, Z. 1866, 83; Ho., Z. a. Ch. 10, 263. Durch Einw. von  $\text{NH}_3$  entsteht  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]$  (Ho., Z. a. Ch. 10, 264); dieses Salz entsteht auch beim Einleiten von Äthylamin, Diäthylamin usw. in die wäbr. Lösung. Phenylhydrazin erzeugt  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]$  (Ho., Z. a. Ch. 12, 148; A. 312, 12). Bei längerem Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin wird ein trübes blaues Pulver gebildet (K. A. HOFMANN, ARNOLDI, B. 39, 2207). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäbr. Lösung werden Berlinerblau, Berlinergrün und Schwefel gefällt, während die Lösung Natriumferrocyanid und Natriumeisennitrososulfid enthält (PAVEL, B. 15, 2614; vgl.: PLAYFAIR, A. 74, 323; ROUSSIN, A. 107, 124). Durch  $\text{KMnO}_4$  in alkal. Lösung entsteht  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}_2)]$  (K. A. HOFMANN, A. 312, 9). Ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Alkalisulfide, indem es in einer Lösung der letzteren eine prächtige blauviolette Färbung erzeugt, die mit der Zeit infolge von Zersetzung verschwindet (GMELIN, zitiert von PLAYFAIR, A. 74, 318; PLAYFAIR, A. 74, 318, 324, 337; OPPENHEIM, J. pr. [1] 81, 305; HADOW, Soc. 19, 344; BONG, Bl. [2] 24, 268; K. A. HOFMANN, Z. a. Ch. 12, 162; A. 312, 28; FAGES-VIRGILI, Fr. 45, 408). Dient auch zum Nachweis freier Alkalien (1 Tl. in 20000 Tln. Wasser) und Erdalkalien — Calciumsulfid zeigt jedoch die Reaktion nur in konz. Lösung (BÉCHAMPS, C. r. 62, 1087) —, alkal. reagierender Salze und sogar zum Nachweis von Alkaloiden (Nicotin usw.) (OPPENHEIM, J. pr. [1] 81, 306). Über die Empfindlichkeit der Reaktion vgl. REICHARD, Fr. 43, 222. Über die Giftwirkung vgl.: FONZES-DIACON, CARQUET, Bl. [3] 29, 638; BAHADUR, C. 1904 II, 248. Verwendung als lichtempfindlicher Beizstoff zur Erzeugung photographischer Bilder mit beizenziehenden Farbstoffen: DOMMER, D. R. P. 114923; C. 1900 II, 1048. —  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] + 2\text{H}_2\text{O}$  (PLAYFAIR, A. 74, 327; PRUD'HOMME, C. r. 111, 45. Vgl.: DAVY, J. pr. [1] 59, 502; BUNGE, Z. 1866, 82; HADOW, Soc. 19, 342). Dunkelrote, monoklin prismatische (MILLER, A. 74, 327) Krystalle. Löslich in 1 Tl. Wasser von  $16^\circ$ , daraus durch

*Siehe Vorbemerkung und Zeichenerklärung auf S. 40.*

**Alkohol nicht fällbar (PLAYFAIR).** Leicht löslich in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, KRAUS, *Am.* 20, 829). —  $K_3[Fe(CN)_5(NO)] + 2KOH$  (PLAYFAIR, *A.* 74, 336). *B.* Entsteht auf Zusatz von Kalilauge zu einer wäßr.-alkoh. Lösung von  $K_3[Fe(CN)_5(NO)] + 2H_2O$ . Hellgelber kristallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $Ca[Fe(CN)_5(NO)] + 4H_2O$  (PLAYFAIR, *A.* 74, 335; vgl. MARIE, MARQUIS, *C. r.* 122, 474). Dunkelrote, monokline (MILLER, *A.* 74, 335) Krystalle. Leicht löslich in Wasser. —  $Ba[Fe(CN)_5(NO)] + 6H_2O$  (PLAYFAIR, *A.* 74, 329). Dunkelrote, tetragonale (MILLER, *A.* 74, 329) Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° 4 Mol. Wasser. —  $Zn[Fe(CN)_5(NO)]$  (PLAYFAIR, *A.* 74, 333). Orangegelber Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem. —  $Cd[Fe(CN)_5(NO)]$  (NORTON, JOSLIN, *Am.* 10, 222; vgl. FONZES-DIAON, CARQUET, *Bl.* [3] 29, 636). Fleischfarben; amorph. *D*<sup>17</sup>: 2,06. Unlöslich in Wasser, zersetzt sich bei 290°. —  $Cu[Fe(CN)_5(NO)] + 2H_2O$  (PLAYFAIR, *A.* 74, 332; WEITH, *A.* 147, 327; vgl. K. A. HOFMANN, *A.* 312, 7). Blaßgrüner Niederschlag, der am Licht schiefergrau wird (P.). Sehr wenig löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol. Wird durch Kalilauge zersetzt (W.). Oxydationswirkung auf organische Verbindungen: SCHAEER, *Ar.* 289, 617. —  $Ag_3[Fe(CN)_5(NO)] + aq$  (PLAYFAIR, *A.* 74, 331). Fleischfarbiger Niederschlag. Unlöslich in verdünnter Salpetersäure; löslich in Ammoniak unter Bildung einer weißen Krystallverbindung, zersetzt sich darin beim Kochen. —  $Co[Fe(CN)_5(NO)] + 4H_2O$  (NORTON, WINDISCH, *Am.* 10, 223). Blaßrotes Krystallpulver. Hygroskopisch. Zersetzt sich bei 170°. —  $Ni[Fe(CN)_5(NO)] + aq$  (NORTON, WINDISCH, *Am.* 10, 223). Schmutziggrobes Pulver. Hygroskopisch. Zersetzt sich bei 160°. —  $Hg_2[Fe(CN)_5(NO)]$  (NORTON, JOSLIN, *Am.* 10, 222). Rot; amorph. *D*<sup>17</sup>: 3,9. —  $Fe[Fe(CN)_5(NO)] + aq$  (PLAYFAIR, *A.* 74, 332; WEITH, *A.* 147, 334). Lachsfarbiger Niederschlag (P.). Schwer löslich in Wasser (P.). Zur Formulierung vgl. ÉTARD, BÉMONT, *C. r.* 99, 975. ● — Kaliumferri-pentacyan-nitrit: K. A. HOFMANN, *A.* 312, 10. —  $K_2Na[Fe(CN)_5(O \cdot NO)]$  (Ho., *A.* 312, 9). *B.* Aus Nitroprussidnatrium  $Na_2[Fe(CN)_5(NO)] + 2H_2O$  durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (vgl. CLOEZ, GUIGNET, *A.* 108, 379; WEITH, *A.* 147, 335). Dunkelrotes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser mit weinroter Farbe. Durch Ammoniak entsteht langsam Natriumferropentacyanammin  $Na_3[Fe(CN)_5(NH_3)] + 6H_2O$  neben etwas Natriumferropentacyanhydrat  $Na_3[Fe(CN)_5(H_2O)] + 7H_2O$  und viel Ammoniumnitrat, durch alkoh. Kali Natriumferropentacyannitrit  $Na_2[Fe(CN)_5(ONO)] + 10H_2O$ , durch alkoh. Schwefelsäure oder durch Ammoniumsulfid Nitroprussidnatrium  $Na_2[Fe(CN)_5(NO)] + 2H_2O$ . —  $H_3[Fe(CN)_5] + CH_3 \cdot O \cdot NO + H_2O$  (K. A. HOFMANN, *Z. a. Ch.* 11, 285; vgl. *Z. a. Ch.* 12, 154). *B.* Beim Sättigen eines eiskühlten Gemisches aus 1 Tl. Nitroprussidnatrium  $Na_2[Fe(CN)_5(NO)] + 2H_2O$  und 2 Tln. Methylalkohol mit Chlorwasserstoffgas. Rote Krystallkörner. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich an feuchter Luft. —  $H_3[Fe(CN)_5] + C_2H_5 \cdot O \cdot NO + 2H_2O$  (Ho., *Z. a. Ch.* 11, 286; vgl. *Z. a. Ch.* 12, 154). Hellrote Blättchen. An der Luft leicht zersetzt. —  $H_3[Fe(CN)_5] + C_2H_5 \cdot O \cdot NO + 2H_2O$  (Ho., *Z. a. Ch.* 11, 286; vgl. *Z. a. Ch.* 12, 154). Hellrote Krystalle, die an der Luft schnell grün anlaufen.

Ferro-  
cyan +  
Ferri-  
cyan

$2Co_3[Fe(CN)_6] + Co_3[Fe(CN)_6]_2 + 22H_2O$  (?) (WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 452). Graugrünlich. —  $(CoK)_3[Fe(CN)_6] + CoK[Fe(CN)_6] + 14H_2O$  (?) (WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 452). Blaßrot. —  $2Ni_2[Fe(CN)_6] + Ni_3[Fe(CN)_6]_2 + 47H_2O$  (?) (WYROUBOW, *A. ch.* [5] 8, 478). Grünes Salz. —  $Cu_4K[Fe(CN)_6(CO)]_3 + 2Cu[Fe(CN)_6(CO)] + aq$  (MÜLLER, *Bl.* [3] 29, 1163). *B.* Eine wäßr. Kaliumcarbonylferrocyanidlösung wird mit Chlor und einer Cuprisalzlösung behandelt. Dunkelgrün. Amorph.

$R_3S$

**Trialkylsulfonium-cyanide  $(CH_3)_3S \cdot CN$  (PATEIN, *Bl.* [3] 3, 167).** *B.* Aus  $(CH_3)_3S \cdot OH$  und Cyanwasserstoff. Zerfließliche Würfel. Löslich in Alkohol; unlöslich in Äther. —  $(CH_3)_3S \cdot CN + AgCN$  (PATEIN, *Bl.* [2] 49, 680; [3] 3, 164). *B.* Beim Vermischen einer Lösung von Trimethylsulfoniumjodid in 90%igem Alkohol mit überschüssigem Silbercyanid. Nadeln. *F*: 145–146°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther. Beim Erhitzen mit Kaliumcyanidlösung entweicht Dimethylsulfid. —  $(CH_3)_2(C_2H_5)S \cdot CN + AgCN$  (PATEIN, *Bl.* [2] 49, 680; [3] 3, 165). Zerfließliche Krystalle. *F*: 78–79°. —  $(CH_3)(C_2H_5)_2S \cdot CN + AgCN$  (PATEIN, *Bl.* [2] 49, 680; [3] 3, 165). Zerfließliche Krystalle. *F*: 45–46°. —  $(CH_3)(C_2H_5)_2S \cdot CN + 2HgCN$  (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2288). Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. *F*: 133–136°. —  $(C_2H_5)_3S \cdot CN$  (GAUHE, *Z.* 1868, 622; vgl. PATEIN, *Bl.* [2] 49, 679). —  $(C_2H_5)_3S \cdot CN + AgCN$  (PATEIN, *Bl.* [2] 49, 680; [3] 3, 165; vgl. GAUHE, *Z.* 1868, 622). Zerfließliche Krystalle. *F*: 25–26°. Löslich in Alkohol. —  $(C_2H_5)_3S \cdot CN + 2HgCN$  (STRÖMHOLM, *B.* 31, 2288). Nadeln. *F*: 158°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $(C_2H_5)_3S \cdot H_3[Fe(CN)_6]$  (Triäthylsulfoniumferrocyanid) (K. A. HOFMANN, OTT, *B.* 40, 4935). *B.* Man stellt aus Diäthylsulfid, Äthylbromid und Ferribromid das Triäthylsulfonium-

*Siehe Vorhemerkung und Zeichenklärung auf S. 40.*

bromid-Ferribromid her, entfernt durch Ammoniak das Eisen und fällt die filtrierte Flüssigkeit durch angesäuerte Kaliumferrocyanidlösung. Schwer löslich in kaltem Wasser; unlöslich in sonstigen Lösungsmitteln. —  $[(C_2H_5)_2[(CH_3)_3C]S] \cdot H_3[Fe(CN)_6]$  (Diäthyltertiärbutylsulfoniumferrocyanid) (K. A. HOFMANN, OTT, B. 40, 4935).

*Polymolekulare Blausäuren.*

Dimolekulare Blausäure  $C_2H_2N_2$ , vielleicht  $HN:CH:NC$  s. S. 28.

Trimolekulare Blausäure, Aminomalonitril  $C_3H_3N_3 = H_2N \cdot CH(CN)_2$  s. Syst. No. 372.

*Umwandlungsprodukte unbekannter Struktur aus Cyanwasserstoff bezw. Cyaniden.*

Verbindung  $C_2N_2S_3$ . B. Man setzt Silbercyanid mit Schwefelchlorür in Schwefelkohlenstoff um, überläßt das Reaktionsprodukt einige Zeit im geschlossenen Rohr sich selbst und erwärmt es dann im Luft- oder Kohlensäurestrom auf 25–30°; hierbei sublimiert Dicyansulfid  $(CN)_2S$ , während die Verbindung  $C_2N_2S_3$  als Rückstand bleibt (SCHNEIDER, J. pr. [2] 32, 187). — Pomeranzengelbes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Wird durch Kochen mit Salzsäure kaum angegriffen. Löst sich unzersetzt in kalter konz. Schwefelsäure. Löst sich in warmer, sehr konz. Kalilauge. Wird beim Kochen mit Salpetersäure unter Bildung von Schwefelsäure oxydiert. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalium in  $K_2S$  und  $KSCN$ .

Verbindung  $C_2ON_2S$  [Thionylecyanid  $OS(CN)_2$ ?]. B. Aus Thionylchlorid und Silbercyanid unter Kühlung (GAUHE, A. 143, 264). — Nadeln (aus Äther). Spez. Gew.: 1,44 bei 18°. Schmilzt bei 70° und sublimiert in Blättchen. Der Dampf reizt zu Tränen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Säuren in Blausäure und schweflige Säure.

Verbindung  $C_2N_2Se_2$  (?) B. Beim Eintragen von  $AgCN$  in eine Lösung von Selenbromür in Schwefelkohlenstoff (SCHNEIDER, Z. 1867, 128). — Blättchen. Färbt sich an feuchter Luft rot und entwickelt Blausäure.

Verbindung  $C_6H_8N_4$  (dimolekulares Methylenaminoacetonitril). Das Molekulargewicht ist kryoskopisch und ebullioskopisch bestimmt (KLAGES, J. pr. [2] 65, 192). — Zur Konstitution vgl. DELÉPINE, Bl. [3] 29, 1201. — B. Man trägt allmählich 2 Mol.-Gew. Formaldehyd in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanid und 1 Mol.-Gew. Ammoniumchlorid in wenig Wasser ein, säuert nach 2–3 Stunden mit Essigsäure ganz schwach an und läßt 12 Stunden stehen (JAY, CURTIUS, B. 27, 59). Aus salzsaurem Aminoacetonitril und Formaldehyd in Pottaschelösung (KLAGES, J. pr. [2] 65, 192). — Darst. Man läßt in eine 40%ige Formaldehydlösung, die Salmiak enthält, bei +5° eine wäßr. Lösung von Kaliumcyanid und, nachdem die Hälfte der Kaliumcyanidlösung zugesetzt ist, gleichzeitig Eisessig einfließen (KLAGES, B. 36, 1506); statt Eisessig hinzuzugeben, kann man auch Kohlensäure einleiten (K.). — Prismen (aus Wasser). F: 129,5° (J., C.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, beträchtlich löslich in heißem Wasser oder Alkohol (J., C.). Gibt mit etwas mehr als 1 Mol. alkoholischer n-Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur salzsaures Aminoacetonitril (C., B. 31, 2490; vgl. J., C., B. 27, 60). Mit gesättigter alkoholischer Salzsäure entsteht bei gewöhnlicher Temperatur Glyciniminoäthyläther-bis-hydrochlorid (C., B. 31, 2490); kocht man mit alkoholischer Salzsäure, so entsteht salzsaurer Glycinäthylester (J., C., B. 27, 60; K., B. 36, 1508). Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure in Gegenwart von Formaldehyd oder Methylal entsteht das Tetra-hydrochlorid einer Verbindung  $C_7H_{10}O_{13}N_4$  (s. bei Glycinäthylester, Syst. No. 364) (K., B. 36, 1508). Bei der Einw. von alkoholischer Schwefelsäure entstehen neben Formaldehyd Sulfate des Aminoacetonitrils (K., B. 36, 1511).

Verbindung  $(C_6H_8N_4)_x$ . B. Man läßt zu einer Salmiak enthaltenden 40%igen Formaldehyd-Lösung bei +5° eine Lösung von KCN eintropfen und leitet dann  $SO_2$  ein (KLAGES, J. pr. [2] 65, 193; B. 36, 1508). — Krystalle (aus Eisigsäure). F: 86°. Liefert mit 90%iger Schwefelsäure Formaldehyd, mit alkoh. Schwefelsäure Äthylal. — Hydrochlorid. F: 165°.

Verbindung  $C_7H_8O_2NCl_2$  oder  $C_7H_8O_2NCl$ . B. Man vermischt eine gesättigte, wäßr. Chloralhydratlösung mit wenig einer konz. Cyankaliumlösung (CECH, B. 9, 1020). Beim Hinzufügen von festem Chloralhydrat zu Cyankalium, das sich unter Benzol befindet (WALLACH, A. 173, 297). — Prismen (aus Benzol oder Äther). F: 123° (C.). Sublimiert zum Teil unzersetzt (C.). Unlöslich in Wasser (C.). Zerfällt beim Destillieren in Chloral und Chloralid (s. Syst. No. 2738) (W.; C.). Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert (C.). Konz. Säuren spalten Chloral ab (W.).

Verbindung  $C_{18}H_{33}N_5$ . B. Beim Erwärmen von Isovaleraldehydammoniak mit wäßr. Blausäure (H. STRECKER, A. 130, 220). Beim Versetzen von Isovaleraldehyd mit einer wäßr. Lösung von Cyanammonium (LJUBAWIN, Zh. 13, 507; B. 14 Ref., 2687). — Nadeln.

F: 61–62° (L.). Leicht löslich in Äther (Str.). Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure in  $NH_4Cl$  und Leucin (Str.). —  $C_{15}H_{33}N_5 + HCl$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Salzsäure (Str.).

*Formamidin und Derivate desselben.*

**Methanamidin, Formamidin**  $CH_4N_2 = NH:CH \cdot NH_2$ . B. Aus Formimidechlorid und absol. Äthylalkohol (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 133). Bei allmählichem Eintragen von salzsaurem Formiminoäther in alkoholisches Ammoniak (PINNER, B. 16, 357, 1647; „Die Imidoäther“ [Berlin 1892] S. 93). — Nur in Form von Salzen bekannt. — Hydrochlorid  $CH_4N_2 + HCl$ . Prismen (aus Alkohol). F: 80° (G.), 81° (CLAISEN, MATTHEWS, B. 16, 310). Sehr leicht löslich in Wasser; löslich in absol. Alkohol (G.). Zerfällt beim Erhitzen auf 100° unter Bildung von Cyanwasserstoff und Ammoniumchlorid (G.). Bei der Einw. von Kalilauge entstehen ameisensaures Kalium, Ammoniak und Kaliumchlorid (G.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Tris-acetamino-methan  $CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_3$  und Triacetylglyoxylimidin  $CH_3 \cdot CO \cdot N:CH \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  (P., B. 16, 1660; 17, 172; „Imidoäther“, S. 95). —  $(CH_4N_2)_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Tetraeder und Oktaeder. Löslich in Wasser; schwer löslich in Alkohol (G., A. ch. [4] 17, 136).

**Formamidid des Kohlenoxyds**  $C_2H_2N_2 = HN:CH \cdot NC$ . Vielleicht besitzt die „dimolekulare Blausäure“ (s. S. 28) diese Konstitution.

**Dichlormethyl-formamidin**  $C_2H_4N_2Cl_2 = HN:CH \cdot NH \cdot CHCl_2$ . — Hydrochlorid, „Sesquihydrochlorid der Blausäure“  $C_2H_4N_2Cl_2 + HCl$ . Zur Konstitution vgl. GATTERMANN, SCHNITZSPAHN, B. 31, 1770. B. Man sättigt ein auf –10° bis –15° abgekühltes Gemisch aus 1 Vol. wasserfreier Blausäure und 3–4 Vol. (über  $P_2O_5$  entwässert) Essigester mit trockenem Chlorwasserstoff (CLAISEN, MATTHEWS, B. 16, 309). Aus „dimolekularer Blausäure“ (s. S. 28) durch Chlorwasserstoff in Äther (NEF, A. 267, 340). Krystalle. Ist im verschlossenen Gefäß über Schwefelsäure gut haltbar (G., S.). Schmilzt gegen 180° zu einer braunschwarzen Flüssigkeit (C., M.). Unlöslich in Äther, Chloroform und Essigester (C., M.). Gibt mit Wasser Salmiak, Ameisensäure und etwas Blausäure (C., M.). Reagiert mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von  $AlCl_3$  lebhaft unter Bildung von Diarylmethyl-formamidinen (G., S.). Bei der Einw. von Äthylalkohol entsteht Salmiak, Äthylchlorid, Ameisensäureäthylester und salzsaures Formamidin (C., M.). Liefert mit Anilin salzsaures Formamidin und salzsaures Diphenylformamidin (DAINS, B. 35, 2498); analog reagieren andere aromatische primäre Amine. Mit Dimethylanilin entsteht Hexamethylenkanilin (G., S.). Bei der Reaktion mit o-Phenylendiamin in Benzol entsteht salzsaures Benzimidazol (D.). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht Formazylwasserstoff (D.).

**Dibrommethyl-formamidin**  $C_2H_4N_2Br_2 = HN:CH \cdot NH \cdot CHBr_2$ . — Hydrobromid, „Sesquihydrobromid der Blausäure“  $C_2H_4N_2Br_2 + HBr$ . Zur Konstitution vgl. GATTERMANN, SCHNITZSPAHN, B. 31, 1770. B. Bei der Einw. von Bromwasserstoff auf wasserfreie Blausäure unter Kühlung (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 141). Beim Einleiten von Bromwasserstoff in ein gekühltes Gemisch von wasserfreier Blausäure und Essigester (CLAISEN, MATTHEWS, B. 16, 311). Krystallinisch. Verflüchtigt sich oberhalb 100° unter Zersetzung (G.). Unlöslich in Äther (G.). Wird von Wasser und Alkohol zersetzt (G.).

*Ameisensäurederivate des Hydroxylamins, Hydrazins u. dgl.*

**Formhydroxamsäure oder Formhydroximsäure**  $CH_3O_2N = HCO \cdot NH \cdot OH$  bezw.  $HC(:N \cdot OH) \cdot OH$ . B. Aus Hydroxylamin und Ameisensäureester in methylalkoholischer Lösung (JONES, Am. 20, 27; SCHRÖTER, B. 31, 2191). Bei kurzem Erwärmen von ameisensaurem Hydroxylamin auf 76° oder bei längerem Stehen des Salzes im Exsiccator über Chlorcalcium (JONES, OESPER, Am. 42, 518). Aus 40%iger Formaldehydlösung, Benzolsulfohydroxamsäure und 2 n-Kalilauge auf dem Wasserbade (RIMINI, R. A. L. [5] 10 I, 360). Bei der Oxydation von Methylamin mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, SELIGMANN, B. 35, 4299). — Glänzende Blättchen, die sich fettig anfühlen. F: 80° (SCHRÖTER, PESCHKES, B. 33, 1976), 81° bis 82° (J.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr wenig in Äther; unlöslich in Chloroform, Ligroin, Benzol (J.). — Zersetzt sich beim Erhitzen einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes explosionsartig in Hydroxylamin und Kohlenoxyd (J.; BIDDLE, A. 310, 14); dieselbe Zersetzung findet in Lösungsmitteln, z. B. Aceton, nach längerem Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur statt (BIDDLE, A. 310, 14; vgl. dazu SCH., P., B. 33, 1977).  $FeCl_3$  färbt die wäBr. Lösung intensiv rot (SCH.; J.). — Natriumsalz  $2(NaCH_3O_2N) + CH_3O_2N$ . Nicht hygroskopisch; zersetzt sich allmählich unter Bildung von  $NH_3$  und  $Na_2CO_3$  (B.). — Kupfersalz  $CuCHO_2N = HC \begin{smallmatrix} \nearrow N \cdot O \\ \searrow O \end{smallmatrix} Cu$ . Grün (SCH.; SCH., P.).

**Formhydroxamsäuremethylester**  $C_2H_5O_2N = HCO \cdot NH \cdot O \cdot CH_3$  bezw.  $HC(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha$ -Methylhydroxylamin (Bd. I, S. 288) und Ameisensäure (BIDDLE, Am. 33, 63).

**Prismatische Krystalle.** F: 38–39°.  $Kp_{23}$ : 116–117°;  $Kp_{45}$ : 123–124°;  $Kp_{50}$ : 126–127°. — Wird durch Salzsäure in Ameisensäure und  $\alpha$ -Methylhydroxylamin-Hydrochlorid gespalten, durch  $PCl_5$  in Formylchloridoximmethyläther (s. u.) übergeführt. Gibt mit Phenylisocyanat eine Verbindung  $C_6H_{10}O_3N_2$  (s. bei Phenylisocyanat Syst. No. 1640). —  $AgC_7H_4O_2N$ . Blättchen. Zersetzt sich beim Erwärmen.

**Chlormethanoxim, Chlorformaldoxim, Formylchloridoxim**  $CH_3ONCl = CHCl:N\cdot OH$ . *B.* Man tröpfelt eine auf 0° abgekühlte Lösung von Knallnatrium (aus 32 g Knallquecksilber) in 150 ccm Wasser in abgekühlte Salzsäure (114 Tle. vom spez. Gew. 1,18 und 114 Tle. Wasser) und schüttelt sofort dreimal mit Äther aus; die ätherische Lösung wird im Vakuum, zuletzt bei 0°, verdunstet (NEF, A. 280, 307). Man trägt 1 Tl. Knallnatriumlösung in 2 Tle. Salzsäure ( $D^{18}_4$ : 1,183) ein, filtriert rasch vom abgeschiedenen NaCl und extrahiert mit  $\frac{1}{4}$  Vol. Äther unter Kühlung (SCHOLL, B. 27, 2819); man wäscht den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung sofort mit Ligroin. — Nadeln. Besitzt einen stechenden Geruch, der in der Verdünnung dem der Blausäure gleicht. Greift die Augen stark an und ist giftig (N.). Ist bei 0° beständig. Verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Mengen vollkommen; bei größeren Mengen erfolgt Zersetzung unter Grünfärbung, Wärmeentwicklung und Bildung von Kohlenoxyd und salzsaurem Hydroxylamin (N.). Fast unlöslich in Petroläther; ziemlich schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln und in Wasser (SCH.). — Zersetzt sich beim Stehen in wäbr. Lösung (SCH.). Bei einstündigem Stehen mit konz. Salzsäure wird in quantitativer Menge Hydroxylamin abgespalten (SCH.). Gibt in wäbr. Lösung mit Sodalösung oder mit verdünntem wäbr. Ammoniak (1 Mol.-Gew.) Metafulminursäure (s. Syst. No. 4298) (WIELAND, HESS, B. 42, 1350, 1353). Behandelt man die ätherische Lösung mit konz. wäbr. Ammoniak oder mit Ammoniakgas, so erhält man das Ammoniumsalz der Isonitrosomalonnitrilhydroxamsäure  $NC\cdot C(N\cdot OH)\cdot C(OH)\cdot N\cdot OH$  (N., A. 280, 321). Bei der Reaktion von Formylchloridoxim mit methylalkoholischem Hydroxylamin in Alkohol entsteht Isonitrosomalonnitrosomalonsäureamidoxim  $H_2N\cdot C(N\cdot OH)\cdot C(N\cdot OH)\cdot C(N\cdot OH)\cdot OH$  (W., H., B. 42, 1359). Gibt in wäbr. Lösung mit Silbernitrat Silberchlorid und Knallsilber (N., A. 280, 310). Mit Anilin entsteht in ätherischer Lösung Formanilidoxim  $C_6H_5\cdot N\cdot CH\cdot NH\cdot OH$  (N., A. 280, 318).

**Formylchloridoximmethyläther**  $C_2H_4ONCl = CHCl:N\cdot O\cdot CH_3$ . *B.* Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Formhydroxamsäuremethylester in der Kälte (BIDDLE, Am. 33, 65). — Chloroformartig riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 68° (B., Am. 33, 66). — Bei der Einw. von festem Kaliumhydroxyd auf die ätherische Lösung entstehen der Oxalsäure-bisiminomethyläther, das Oxalsäure-iminomethyläther-nitril  $NC\cdot C(NH)\cdot O\cdot CH_3$  und die Kaliumsalze der Blausäure, Cyansäure und Oxalsäure (B., Am. 35, 349). Wird von Anilin in der Kälte nicht verändert, bei längerem Erwärmen auf 100° unter Bildung von salzsaurem Anilin zersetzt (B., Am. 33, 66).

**Brommethanoxim, Formylbromidoxim**  $CH_3ONBr = CHBr:N\cdot OH$ . *B.* Aus Knallnatrium durch konz. Bromwasserstoffsäure (PALAZZO, R. A. L. [5] 16 I, 548; G. 39 II, 253). — Verhält sich analog dem Formylchloridoxim (s. o.).

**Jodmethanoxim, Formyljodidoxim**  $CH_3ONI = CHI:N\cdot OH$ . *B.* Aus Knallnatrium durch konz. Jodwasserstoffsäure (PA., R. A. L. [5] 16 I, 548; G. 39 II, 253). — Weiße kristallinische Masse. Schmilzt bei 65° unter schwacher Explosion. Läßt sich einige Tage bei 15° im Vakuum und bei Lichtausschluß unverändert aufbewahren.

**Methanamidoxim, Formamidoxim, Methenylamidoxim** (früher „Isuretin“ genannt)  $CH_4ON_2 = NH_2\cdot CH:N\cdot OH$  bzw.  $NH\cdot CH\cdot NH\cdot OH$ . *B.* Eine alkoholische Hydroxylaminlösung bleibt 48 Stunden lang mit starker Blausäure stehen und wird dann bei 40° konzentriert (LOSSEN, SCHIFFERDECKER, A. 166, 295). — *Darst.* Man versetzt eine abgekühlte Lösung von 30 g Kaliumcyanid in 66 ccm Wasser mit 31,5 g salzsaurem Hydroxylamin in 60 ccm Wasser, läßt 48 Stunden bei 5° stehen und verdunstet dann an der Luft; der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgekocht (NEF, A. 280, 320). — Säulen (aus Alkohol). F: 104–105° (Zersetzung) (L., SCH.), 114–115° (N., A. 280, 320). Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol und Äther; unlöslich in Benzol (L., SCH.). Die Lösungen reagieren alkalisch und geben mit Kupfersulfat, Bleinitrat und Quecksilberchlorid Niederschläge (L., SCH.). Bildet mit Säuren Salze (L., SCH.). — Reduziert beim Erwärmen Silberlösung (L., SCH.). Beim Kochen von 1 Tl. Isuretin mit 1 Tl. Wasser entstehen Ammoniak, Kohlensäure, Stickstoff, Biuret, Harnstoff und Guanidin; beim Kochen mit 15 Tln. Wasser treten hauptsächlich Ameisensäure, Ammoniak und Stickstoff auf (L., SCH.). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Ammoniak, Hydroxylamin und Ameisensäure (L., SCH.). Liefert mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung Knallsilber (WIELAND, B. 42, 821). Erwärmt man Formamidoxim kurze Zeit mit salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol auf 50–60°, so erhält man neben Salmiak eine Lösung von

**Form-oxyamidoxim**  $HO \cdot N : CH \cdot NH \cdot OH$ , das als solches nicht isoliert werden kann, sich beim Stehen, besonders in Gegenwart von Säuren, unter Bildung von Hydroxylamin und Knallsäure zersetzt und mit alkoholischer Kalilauge das methylnitrosolsäure Kalium (s. u.) gibt (WIELAND, HESS, B. 42, 4178). Mit salzsaurem Hydrazin in warmem Wasser entsteht bei  $30-40^\circ$  Hydrazoformaldoxim (S. 93) (W., H., B. 42, 4186). Bei der Einwirkung von Benzaldehyd in wäbr. Lösung entsteht Phenylglykolsäureamidoxim (CONDUCHÉ, A. ch. [8] 13, 84). Formamidoxim liefert in wäbr. Lösung mit Benzoylchlorid Dibenzhydroxamsäure (L., SCH.). Durch Einw. von salzsaurem Semicarbazid in warmem Wasser wird Semicarbazinoformaldoxim  $HO \cdot N : CH \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  erhalten (W., H., B. 42, 4189). Mit salzsaurem Phenylhydrazin in konz. Lösung auf dem Wasserbade entsteht Phenylhydrazinoformaldoxim  $HO \cdot N : CH \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  (W., H., B. 42, 4191). Formamidoxim gibt mit Eisenchlorid eine braunrote bis braune Färbung, die durch Salzsäure wieder verschwindet (L., SCH.). —  $HgCH_3ON_2 + HgCl_2$ . Gelb. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Salzsäure (L., SCH.). —  $CH_3ON_2 + HCl$ . Zerflüchtige Tafeln. F:  $60^\circ$ . Leicht löslich in absolutem Alkohol (L., SCH.). —  $(CH_3ON_2)_2 + H_2SO_4$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (L., SCH.).

**Formamidoximmethyläther, Methylisuretin**  $C_2H_5ON_2 = NH_2 \cdot CH : N \cdot O \cdot CH_3$ . B. Man versetzt eine konz. alkoholische Lösung von Kali mit molekularen Mengen Formamidoxim und Methyljodid und läßt 24 Stunden in der Kälte stehen (BIDDLE, A. 310, 4). — Tafeln (aus niedrig siedendem Ligroin). F:  $40-40,5^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin.

**Formamidoximäthyläther, Äthylisuretin**  $C_3H_7ON_2 = NH_2 \cdot CH : N \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Formamidoxim mit Natriumäthylat und Äthyljodid (NEF, A. 280, 340). Durch Einw. molekularer Mengen Äthyljodid und KHO auf eine alkoholische Lösung von Formamidoxim in der Kälte (BIDDLE, A. 310, 2). — Öl. Kp:  $170-175^\circ$  (N.). —  $(C_3H_7ON_2 + HCl)_2 + PtCl_4$ . Tafeln. F:  $153^\circ$  (N.).

**Nitrosomethanoxim, Methylnitrosolsäure**  $CH_2O_2N_2 = ON \cdot CH : N \cdot OH$ . B. Das Kaliumsalz entsteht, wenn man salzsaures Hydroxylamin mit Formamidoxim in Methylalkohol bei  $50-60^\circ$  umsetzt und auf die erhaltene Lösung des Formoxyamidoxims alkoh. Kalilauge einwirken läßt (WIELAND, HESS, B. 42, 4179). Beim Ansäuern der Salzlösungen mit Mineralsäuren oder mit Essigsäure wird die grüne Lösung der freien Methylnitrosolsäure erhalten, die sich ziemlich schnell zersetzt. Bei der Zerlegung des Kaliumsalzes durch Salpetersäure unter Kühlung scheidet sich die dimolekulare Methylnitrosolsäure (s. u.) aus. Behandelt man die Salze der Methylnitrosolsäure ohne besondere Vorsichtsmaßregeln mit Säuren, so erfolgt Spaltung in untersalpetrige Säure und Knallsäure. —  $KCH_2O_2N_2$ . Indigoblaue Prismen (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei  $194^\circ$  unter lautem Knall. Explodiert auch durch Schlag oder Stoß. Schwer löslich in warmem Alkohol, leicht in Wasser; die wäbr. Lösung erscheint in auffallendem Licht rotviolett, im durchfallenden blauviolett. Gibt mit  $FeCl_3$  in Wasser eine olivgrüne Färbung. Zeigt die LIEBERMANNsche Nitroso-reaktion. Die wäbr. Lösung schmeckt außerordentlich bitter, zusammenziehend. — Kupfersalz. Hell rotbraun. Wird allmählich spinatgrün. —  $AgCH_2O_2N_2$ . Rotbrauner Niederschlag. Verpufft bei  $102^\circ$ . Unlöslich. Löst sich in Ammoniak mit violetter Farbe. — Mercurosalz. Braungelb. Krystallinisch. — Bleisalz. Orangerote Nadeln. — Nickel-salz. Schwarzbraun.

**Dimolekulare Methylnitrosolsäure**  $C_2H_4O_4N_4$ . B. Aus dem Kaliumsalz der monomolekularen Methylnitrosolsäure (s. o.) mittels Salpetersäure (D: 1,15) unter Kühlung (WIELAND, HESS, B. 42, 4180). — Gelbe Nadeln. Verpufft bei  $76^\circ$ . Ziemlich schwer löslich. Läßt sich mit einiger Vorsicht aus warmem Alkohol umkrystallisieren. Die alkoh. Lösung ist grün gefärbt. Scheidet aus angesäuertem KI-Lösung Jod ab. Gibt mit Alkalien die Salze der monomolekularen Methylnitrosolsäure.

**Nitromethandisulfonsäure**  $CH_3O_3NS_2 = O_2N \cdot CH(SO_3H)_2$ . B. Man erhält das Kaliumsalz beim Digerieren von Chlorpikrin mit konz. Kaliumsulfatlösung (RATHKE, A. 161, 153). —  $K_2CH_3O_3NS_2$ . Blättchen. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in heißem. Verpufft erst bei stärkerem Erhitzen. Gibt mit Bleiessig und Barytwasser, aber nicht mit Bariumchlorid, Niederschläge. Geht, beim Erhitzen mit Kaliumsulfatlösung auf  $180^\circ$  völlig in Methantrisulfonsäure über (RATHKE, A. 167, 220).

**Nitromethanoxim, Methylnitrosolsäure**  $CH_2O_2N_2 = O_2N \cdot CH : N \cdot OH$ . B. Aus Nitromethan, Kaliumnitrit und Schwefelsäure bei  $0^\circ$  (TSCHERNIAK, A. 180, 166). Aus Knallsäure mittels salpetriger Säure (PALAZZO, R. A. Z. [5] 16 I, 550). Aus Isonitrosoessigsäure mittels Stickstofftetroxyds in Äther (PONZIO, G. 36 I, 510). — Darst. Man mischt die Lösungen von

1 g Nitromethan in 10 ccm Wasser und 1,6 g Kaliumnitrit in 1,6 g Wasser, gibt Eis hinzu und dann 1,5 g konz. Schwefelsäure, die vorher mit Eis verdünnt worden ist. Nun wird abgekühlte Kalilauge zugetropft bis die Rotfärbung nicht mehr zunimmt und dann verdünnte Schwefelsäure, bis die Lösung nur noch einen Stich ins Gelbe besitzt; man schüttelt hierauf dreimal mit  $\frac{1}{6}$  Vol. Äther aus und verdunstet die ätherische Lösung an der Luft (V. MEYER, CONSTAM, A. 214, 334). Man löst 5 g Nitromethan in 75 ccm 5%iger Natronlauge unter Kühlung, gibt eine Lösung von 5 g Natriumnitrit hinzu und läßt dann ohne weitere Kühlung ziemlich rasch 20%ige Schwefelsäure zutropfen, bis die Lösung eben gelb geworden ist und Jodkalium-Stärke-Papier noch nicht bläut. Man äthert sofort zweimal aus, setzt zu der wäßr. Lösung unter Kühlung so lange Schwefelsäure, bis deutlich salpetrige Säure auftritt und macht dann mit 20%iger Natronlauge wieder alkalisch, bis zur kräftigen Orangefärbung. Man säuert darauf wiederum an, bis zur Grenze der eben frei werdenden salpetrigen Säure und schüttelt noch zweimal mit Äther aus; die Auszüge von zwei Portionen (10 g Nitromethan) werden vereinigt, mit Chlorcalcium in Eis getrocknet und der Äther im ungeheizten Wasserbad an der Luftpumpe möglichst rasch abgesaugt (WIELAND, B. 42, 808). — Nadeln (aus Äther oder aus Äther + Petroläther). F: 64° (Zersetzung) (TSCH.), 68° (Zersetzung) (PON.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (TSCH.). Löst sich in Alkalien mit roter Farbe (TSCH.). — Läßt sich höchstens 24 Stunden unverändert aufbewahren (V. M., C.). Zerfällt beim Erhitzen in Stickstoff, Stickstoffdioxid und Ameisensäure (TSCH.). Explodiert auch in kleinen Mengen beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Feuererscheinung und Entwicklung von Stickstoffdioxid (W.). Zur Reduktion mit Natriumamalgam vgl.: V. MEYER, CONSTAM, A. 214, 336; WIELAND, HESS, B. 42, 4182. Zerfällt beim Erwärmen in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade unter Bildung von Stickstoff, Stickoxydul, Stickoxyd, Kohlensäure und Harnstoff (W.). Harnstoff entsteht auch bei der Einw. von überschüssigem verdünntem Ammoniak (W.). Mit der berechneten Menge verdünnten Ammoniaks oder mit Sodalösung unter Eiskühlung wird Trifulmin  $C_3H_3O_3N_3$  (Syst. No. 4687) gebildet (W.). Explodiert bei der Berührung mit einem in Natronlauge getauchten Glasstabe unter Zischen (W.). Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Bildung von Stickoxydul und Ameisensäure (TSCH.). Liefert beim Kochen in verdünnter Salpetersäure oder wäßr. Lösung bei Gegenwart von Silbernitratlösung Stickoxydul, Ameisensäure und Knallsilber (W., B. 40, 420).

Nitromethan-nitronsäure  $CH_3O_2N_2 = O_2N \cdot CH : NO_2H$  ist die Isoform des Dinitromethans, s. Bd. I, S. 77 (vgl. Bd. I. S. 56).

Formylhydrazin, Formhydrazid  $CH_3ON_2 = OHC \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus Ameisensäure-ester und Hydrazinhydrat (PELLIZZARI, G. 24 II, 225). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 54° (P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (SCHÖFER, SCHWAN, J. pr. [2] 51, 181). — Mit alkoholischer Jodlösung entsteht Diformylhydrazin (SCH., SCH.). Beim Erhitzen mit Formamid entsteht 1.2.4-Triazol (P.). Gibt mit Diäthbernsteinsäure-diäthylester den 1-Formylamino-2.5-dimethylpyrrol-dicarbonensäure-(3.4)-diäthylester (BÜLOW, KLEMAN, B. 40, 4757).

Symm. Diformylhydrazin  $C_2H_4O_2N_2 = OHC \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen von überschüssigem Ameisensäureäthylester mit Hydrazinhydrat auf 100–130° (SCHÖFER, SCHWAN, J. pr. [2] 51, 182). Beim Eintragen von Jod, gelöst in Alkohol, in Formhydrazid, gelöst in absolutem Alkohol (SCH., SCH.). — Darst. Hydrazinsulfat und trocknes Natriumformiat werden auf 100° erwärmt (PELLIZZARI, R. A. L. [5] 8 I, 330; G. 39 I, 529). — Prismen. F: 159–160° (SCH., SCH.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (SCH., SCH.). Liefert bei 160° Wasser, Ameisensäure, eine Verbindung  $C_2H_4N_6$  (Syst. No. 4187) und eine Verbindung, die zu Ameisensäure und N-Aminotriazol  $H_2N \cdot N \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH}=\text{N} \end{smallmatrix}$  verseift werden kann (PELLIZZARI, R. A. L. [5] 8 I, 331; G. 39 I, 530; vgl.: BÜLOW, B. 39, 2618; DARAPSKY, Curtius-Festschr. S. LVIII). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin Formylphenylhydrazin (SCH., SCH.). —  $NaC_2H_3O_2N_2$ . B. Durch Vermischen einer wäßr. Lösung von Diformylhydrazin bei 0° mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (HARRIES, B. 27, 2277). Nadeln. Äußerst löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. —  $Na_2C_2H_3O_2N_2$ . Nadeln (H.). Äußerst löslich in Wasser. —  $PbC_2H_3O_2N_2$ . B. Beim Fällen von eiskalter Dinatriumdiformylhydrazin-Lösung mit neutralem Bleiacetat (HARRIES, KLAMT, B. 28, 503). Amorpher Niederschlag.

Hydrazoformaldoxim, Hydrazoformoxim, symm. Bis-[oximinomethyl]-hydrazin  $C_2H_4O_2N_4 = HO \cdot N : CH \cdot NH \cdot NH \cdot CH : N \cdot OH$ . B. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von Methoxyazauralsäure (s. u.) in verdünnter Natronlauge (WIELAND, HESS,

**B. 42, 4186).** Aus Formamidoxim und salzsaurem Hydrazin in Wasser bei 30–40° (W., H.). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 138–140°, je nach der Art des Erhitzens. Schwer löslich in kaltem Wasser, Eisessig, sehr wenig löslich in Alkohol und Aceton; unlöslich in Äther, Benzol. Löst sich sehr leicht in wasserfreier Ameisensäure und wird aus dieser Lösung durch Äther gefällt. Löslich in Mineralsäuren und Alkalien, unlöslich in Essigsäure und Carbonaten. Die orangegelbe alkal. Lösung wird an der Luft dunkelrot. Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die sofort in Braun umschlägt. Liefert in wäbr. Suspension mit Bromdampf Methylazaurölsäure (s. u.).

**Methylazaurölsäure**  $C_2H_4O_2N_4 = ON \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot CH \cdot N \cdot OH$ . **B.** Durch Einw. von Bromdampf auf das in kaltem Wasser suspendierte Hydrazoformaldoxim (WIELAND, HESS, **B. 42, 4187**). — Leuchtend dunkelgelbe Prismen (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 138° unter Detonation. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Die Lösung in Alkalien ist dunkelblutrot. Liefert beim Verkochen mit Wasser Stickstoff, Kohlensäure, Ammoniak, wenig Cyanwasserstoff und eine orangefarbene, amorphe Säure. Wird durch kalte Salzsäure in Isazaurölin  $HC \begin{smallmatrix} N-O \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \cdot NH \end{smallmatrix} > C \cdot N \cdot OH$  (Syst. No. 4673) umgelagert. — Natriumsalz. Nadeln. Gibt beim Trocknen unter Verwitterung ein braungelbes Pulver. Explosiv. — Kaliumsalz. Dunkelrote Krystalle. Explosiv. — Kupfersalz. Dunkelbraun. Explosiv. Leicht löslich in Essigsäure. Die Lösung in Ammoniak ist rotbraun. — Silbersalz. Rötlich-braun. Explosiv. Leicht löslich in Ammoniak; schwer löslich in Salpetersäure. — Bariumsalz. Orangefarbene Krystalle. Explosiv.

**Methoxyazaurölsäure**  $C_2H_4O_3N_4 = ON \cdot CH \cdot N \cdot N(OH) \cdot CH \cdot N \cdot OH$ . **B.** Man setzt Formamidoxim mit salzsaurem Hydroxylamin in Wasser um und läßt auf die erhaltene Lösung von Formoxyamidoxim wäbr. Natronlauge bei –15° einwirken (WIELAND, HESS, **B. 42, 4184**). — Strohgelbe Nadeln (aus Wasser). Explodiert bei 103°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, sonst in der Kälte ziemlich schwer löslich. Zersetzt sich teilweise beim Erwärmen mit Lösungsmitteln. — Verpufft beim Übergießen mit konz. Mineralsäuren unter Aufblähen. Gibt mit Eisenchlorid allmählich eine dunkelorangefarbene Färbung. Scheidet aus angesauerter Kaliumjodidlösung Jod ab. Bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff entsteht Hydrazoformaldoxim. Gibt beim Erwärmen mit Wasser Stickstoff, Kohlensäure, Cyanwasserstoff und andere Produkte. Zerfällt bei der Einw. von gekühlter konz. Salzsäure unter Bildung von Ammoniak, Hydroxylamin, Formhydroxamsäure und anderen Produkten. Liefert mit Benzoylchlorid in der sodaalkal. Lösung ein Benzoylderivat [schweifgelbe, bei 141° schmelzende Nadeln (aus Eisessig)]. —  $K_2C_2H_2O_5N_4$ . Krystalle (aus Methylalkohol). Ist in trockenem Zustand scharlachrot. Wird beim Liegen an der Luft oder beim Befeuchten mit Wasser orangegelb. Ist explosiv. Leicht löslich in Wasser mit dunkelorangefarbener Farbe. — Cu-Salz. Rotbraun. Löslich in Ammoniak mit grüner Farbe. — Ag-Salz. Scharlachrot. Löslich in Ammoniak.

#### *C-Arsen und C-Quecksilber-Verbindungen des Methenyl-Rests.*

**Bis-[dijodmethyl]-arsinigsäure, Tetrajodkakodylsäure**  $C_2H_3O_5I_4As = (CHI_2)_2AsO \cdot OH$ . **B.** Man erhitzt Jodoform mit amorphem Arsen in Gegenwart von Benzol oder Toluol und oxydiert das Reaktionsprodukt durch Salpetersäure in der Kälte; daneben entsteht Dijodmethylarsinsäure (s. u.) (AUGER, *C. r.* 145, 809). — Schweifgelbe Krystalle (aus dem Natrium- oder Ammoniumsalz mit verdünnter Salpetersäure). Unlöslich in Wasser, löslich in 50 Tln. siedendem Eisessig und in 8–10 Tln. siedender Salpetersäure. — Wird beim mehrstündigen Kochen mit Salpetersäure unter Bildung von Kohlensäure, Jod und Arsensäure oxydiert. Gibt mit heißer Natronlauge Methylenjodid und Arsensäure. — Natriumsalz. Gelbliche Tafeln mit 6 Mol. Wasser (aus 90%igem Alkohol.) Sehr leicht löslich in Wasser.

**Dijodmethylarsinsäure**  $CH_3O_5I_2As = CHI_2 \cdot AsO(OH)_2$ . **B.** Man erhitzt Jodoform mit amorphem Arsen in Gegenwart von Benzol oder Toluol und oxydiert das Reaktionsprodukt durch Salpetersäure in der Kälte; daneben entsteht Tetrajodkakodylsäure (AUGER, *C. r.* 145, 809). — Gelbliche verwitternde Tafeln mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser). Wird durch siedende Salpetersäure unter Bildung von Arsensäure und Jod zersetzt. Gibt mit heißer Natronlauge Methylenjodid und Arsensäure. — Silbersalz. Weiß. Unlöslich in Wasser.

**Tris-[jodmercuri]-methan, Quecksilberjodoform**  $CHI_3Hg_3 = CH(HgI)_3$ . **B.** Aus Jodoform, Quecksilber und Alkohol im Sonnenlicht (SAKURAI, *Soc.* 39, 488). Durch längeres Stehenlassen einer äther. Jodoformlösung mit Quecksilberoxydul (K. A. HOFMANN, **B. 33, 1334**). — Gelb. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie in heißem Methylenjodid (S.). — Liefert beim Behandeln mit Jod Jodoform (S.) und Quecksilberjodid (H.).

*Schwefelanaloga der Ameisensäure und ihre Derivate.*

**Thioameisensäure**  $\text{CH}_2\text{OS} = \text{HCO} \cdot \text{SH}$ . *B.* Aus Phenylformiat und absolut-alkoholischer  $\text{NaSH}$ -Lösung; man zerlegt das hierbei gebildete Natrium-Salz durch überschüssige Ameisensäure (AUGER, *C. r.* 139, 800). — Flüssig. Geht schnell unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in ein amorphes Produkt über. —  $\text{NaCHOS}$ . Hygroskopische weiße Nadeln.

**Methanthioldisulfonsäure, Methylmercaptandisulfonsäure**  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{S}_2 = \text{HS} \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . *B.* Beim Kochen des Bleisalzes der Methylmercaptantrisulfonsäure mit Essigsäure (ALBRECHT, *A.* 161, 134). — Die freie Säure ist nur in Lösung bekannt. Diese gibt mit Eisenchlorid eine blaue, unbeständige Färbung. Sie fällt Chlorbarium und basisch-essigsaures Blei (Unterschied von der Methylmercaptantrisulfonsäure). —  $\text{K}_2\text{CH}_3\text{O}_2\text{S}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystallkrusten. —  $\text{Pb}_3(\text{CHO}_2\text{S}_2)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln.

**Dimethyl-dichlormethyl-sulfoniumhydroxyd, Dimethyl-dichlormethyl-sulfinhydroxyd**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}_2\text{S} = \text{CHCl}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ . *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Chlor auf Dimethylthetinchlorid in wäbr. Lösung (STROEMHOLM, *B.* 32, 2911). — Verbindung des Chlorids mit Platinchlorid  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{S} \cdot \text{Cl})_2 + \text{PtCl}_4$ . Schuppen.

**Dimethyl-dibrommethyl-sulfoniumhydroxyd**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OBr}_2\text{S} = \text{CHBr}_2 \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ . *B.* Das Perbromid entsteht, wenn man Dimethylthetinbromid in Wasser mit Brom unter Vermeidung eines großen Überschusses behandelt, das ölige Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade erwärmt und die erhaltene Lösung vorsichtig mit Brom behandelt (STROEMHOLM, *B.* 32, 2910). Das hierbei sich ausscheidende Perbromid führt man durch Erwärmen mit Wasser in das Bromid über (S.). — Bromid,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2\text{S} \cdot \text{Br}$ . Tafeln (aus Wasser). *F:* 120—121°. — Verbindung des Chlorids mit Platinchlorid  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2\text{S} \cdot \text{Cl})_2 + \text{PtCl}_4$ . Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

**Dibrommethyl-äthyl-sulfon**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_2\text{S} = \text{CHBr}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Versetzen einer wäbr. Lösung von Äthylsulfonessigsäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  mit Brom (R. OTTO, *W. Otto*, *B.* 21, 993). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 54°.

**Thioformamid**  $\text{CH}_3\text{NS} = \text{HCS} \cdot \text{NH}_2$  bzw.  $\text{HC}(\text{SH}) \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Durch Einw. von  $\text{P}_2\text{S}_5$  auf Formamid (HOFMANN, *B.* 11, 340). — *Darst.* Man gibt zu 5 g Formamid 2,5—3 g  $\text{P}_2\text{S}_5$  unter Umrühren und Kühlung durch Wasser, läßt ca. 2 Stunden, anfangs unter Kühlung, stehen, fügt 50 ccm Äther hinzu und überläßt das Reaktionsgemisch 2—3 Tage sich selbst. Man filtriert darauf den Äther ab und zieht den Rückstand wiederholt mit Äther aus, filtriert und dampft die Lösung im Vakuum ein. Das so erhaltene rohe Amid löst man in Wasser, wobei es in ein Hydrat übergeht. Dieses entzieht man der wäbr., mit Ammoniumsulfat gesättigten Lösung durch Schütteln mit Äther. Man trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat, dampft, und zwar zum Schluß, im Vakuum ein. Das zurückbleibende Hydrat,  $\text{CH}_3\text{NS} + \text{H}_2\text{O}$  (gelbes Öl), macht man an der Wasserstrahlpumpe durch gelindes Erwärmen wasserärmer, nimmt das wasserärmere Produkt mit Äther auf und entwässert vollständig durch Eintragen von  $\text{P}_2\text{O}_5$  (WILLSTÄTTER, WIRTH, *B.* 42, 1911). — Farblose Krystalle (aus Äther + Petroläther). Prismen (aus Essigester). *F:* 28—29° (W., W.). Löst sich in Wasser unter Abkühlung mit schwach gelber Farbe (W., W.). Löslich in Äther; sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester; unlöslich in der Kälte in Chloroform, Benzol, Ligroin,  $\text{CS}_2$  (W., W.). Ist in geschmolzenem Zustand gelb gefärbt; die gleiche Farbe zeigen Lösungen in indifferenten Mitteln. Färbt sich nach kurzer Zeit gelblich und zersetzt sich unter Bildung sirupöser Massen; ist dagegen in absol.-äther. Lösung, am besten über etwas  $\text{P}_2\text{O}_5$ , monatelang haltbar (W., W.). Gibt mit  $\text{HCl}$  in absol. Äther ein sehr unbeständiges Salz (W. W.). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und amorphen schwefelhaltigen Produkten (W., W.). Beim Erhitzen im Vakuum auf 80° (Badtemperatur) entsteht dimolekulare Blausäure (s. S. 28) neben anderen Produkten (W., W.). Entfärbt in schwefelsaurer Lösung Permanganat sofort (W., W.). Reduziert FENHINGSche Lösung (W., W.). Liefert mit vielen Reagenzien (z. B. Brom,  $\text{PCl}_3$ ) Additionsprodukte (W., W.). Entwickelt beim Kochen mit Wasser Schwefelwasserstoff (W., W.). Gibt mit kalter Natronlauge Ammoniak (W., W.). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entstehen Schwefelwasserstoff und schweflige Säure (W., W.). Mit Silbernitrat entsteht Silbersulfid; mit Blei-, Kupfer- und Quecksilbersalzlösungen werden Niederschläge erhalten, die sich leicht in Sulfide umwandeln.  $\text{HgCl}_2$  gibt in Gegenwart von  $\text{HCl}$  einen krystallinischen Niederschlag (W., W.). Gibt beim gelinden Erwärmen mit Chloracetaldehydhydrat Thiazol, mit bromwasserstoffsäurem Bromäthylamin Thiazolin (W., W.). Gibt mit konz. Cyankaliumlösung Chrysean (HELLSING, *B.* 32, 1497). — Schmeckt sehr bitter (W., W.).

**Triäthylester der Trithioorthoameisensäure, Triäthyltrithioorthoformiat, Trithioorthoameisensäureäthylester, Tris-[äthylthio]-methan**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_3 = \text{HC}(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$ . *B.*

Beim Kochen einer wäBr. Lösung von Äthylmercaptan-Natrium mit Chloroform (GABRIEL, B. 10, 186; CLAEßSON, J. pr. [2] 15, 176). Aus Ameisensäure und Äthylmercaptan mittels Chlorwasserstoffes unter Kühlung (HOLMBERG, B. 40, 1741). Aus Ameisensäureäthylester und Äthylmercaptan mittels Chlorwasserstoffes unter Kühlung (H.). Aus Formamid, Äthylmercaptan und wenig konz. Schwefelsäure unter Kühlung, neben Diäthylsulfid (H.). — Unangenehm riechendes Öl.  $K_{p_{21}}$ : 133°;  $K_{p_{12}}$ : 119°;  $K_{p_{10}}$ : 116° (H.).  $D_4^{20}$ : 1,053 (H.). — Wird von Salpetersäure zu Äthansulfonsäure oxydiert (C.). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung entstehen Äthansulfonsäure und Bis-[äthylsulfon]methan (H.). Bei der Einw. von Sulfurylchlorid entsteht Diäthyldisulfid (H.). Gibt mit rauchender Salzsäure Äthylmercaptan und Ameisensäure (G.).

## 2. Äthansäure, Methan-carbonsäure, Essigsäure (Acidum aceticum) $C_2H_4O_2 = CH_3 \cdot CO_2H$ .

*Literatur.* MIERZINSKI, S., Die Industrie der Essigsäure und der essigsauren Salze [Leipzig 1905]. — BERSCH, J., Die Essigfabrikation, 5. Aufl. [Wien 1907]. — WÜSTENFELD, Essig, in ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie Bd. IV [Berlin und Wien 1916], S. 730 und KLAR, Essigsäure, ebendort, Bd. V, S. 1. — ROTHENBACH, Essigfabrikation in R. O. HERZOG „Chemische Technologie der organischen Verbindungen“ [Heidelberg 1912], S. 333; KLASON, P., Die trockene Destillation des Holzes, ebendort, S. 231.

*Geschichtliches.* Die Essigsäure war als Weinessig schon im Altertum bekannt. GLAUBER beobachtete 1648 ihr Entstehen bei der trocknen Destillation des Holzes. GEBER lehrte im 8. Jahrhundert ihre Reinigung durch Destillation. Eine konzentrierte Säure wurde von BASILIUS VALENTINUS (15. Jahrh.), später von TACHENIUS (1666) durch Destillation von Grünspan erhalten (Spiritus aeruginis, Kupfergeist). STAHL (1702) und WESTENDORF (1772) lehrten die Darstellung der konz. Essigsäure durch Einw. von Schwefelsäure auf Alkaliacetate. LOWITZ entdeckte 1789 den krystallisierten „Eisessig“. LAVOISIER (Traité élémentaire de Chimie, Bd. I [Paris 1789], S. 159) erkannte 1788, daß die Bildung der Essigsäure aus Alkohol ein Oxydationsprozeß ist. Erst im Jahre 1814 ermittelte BERZELIUS ihre Zusammensetzung. Zur Geschichte der Essigsäure vgl.: H. KOPP, Geschichte der Chemie, Bd. IV [Braunschweig 1847], S. 332; A. LADENBURG, Entwicklungsgeschichte der Chemie [Braunschweig 1907]; BUCHNER, GAUNT, A. 349, 140.

### Vorkommen.

Kleine Mengen finden sich in manchen Mineralwässern [z. B. von Brückenau in Bayern] (SCHERER, A. 99, 267). In den verschiedensten Teilen chlorophyllhaltiger und chlorophyllloser Pflanzen als konstantes Stoffwechselprodukt des vegetabilischen Organismus (BERGMANN, J. 1883, 1392; LIEBEN, M. 19, 333). Im Destillationswasser von römischen Kamillen, Kardamomen, Fenchel, Kümmel, Wurmseeden (WUNDER, J. pr. [1] 64, 499), Baldrianwurzel (ERLENMEYER, HELL, A. 160, 272), Tamarindenfrüchten (GORUP-BESANEZ, A. 69, 369), Johannisbrot (GRÜNZWEIG, A. 162, 222). Als Octylester kommt Essigsäure im ätherischen Öl von Heracleum giganteum (FRANCHIMONT, ZINCKE, A. 163, 197) und Heracleum spondylium (ZINCKE, A. 152, 4), als Ester im Kalmusöl vor (THOMS, BECKSTROEM, B. 35, 3189). Anscheinend frei findet sie sich im Bergamottöl (BURGESS, Page, Soc. 85, 1327). Als Glycerinester (Triacetin) im Öl der Früchte des Spindelbaumes (SCHWEITZER, J. pr. [1] 53, 437) und im Crotonöl (GEUTHER, FRÖLICH, Z. 1870, 26). Torfwasser enthält etwas Essigsäure (VOGEL, J. 1867, 944). Kleine Mengen sind im Fleischsaft vom Menschen und einigen Säugetieren (SCHERER, A. 99, 198) enthalten; in Sekreten (neben anderen flüchtigen Fettsäuren), so im Schweiß (SCHOTTIN, J. 1852, 704), im Harn (THUDICHUM, J. 1870, 918), in der Galle (DOGIEL, Z. 1867, 509), in den Faeces des Menschen (BRIEGER, B. 10, 1028); im Guano (LUCIUS, A. 103, 109).

### Bildung.

a) *Biochemische Bildung.* Am wichtigsten ist die durch mannigfache Spaltpilze, besonders Mycoderma aceti, hervorgerufene „Essiggärung“ alkoholischer Flüssigkeiten, wie Bier, Wein usw., welche auf der Oxydation des Äthylalkohols durch den Luftsauerstoff beruht. Geschichtliches über die Erkenntnis der Rolle, welche hierbei die Mikroorganismen spielen, s. bei BUCHNER, GAUNT, A. 349, 140. Zur Mykologie der Essiggärung vgl. LAFAR, Handb. der technischen Mykologie, Bd. V [Jena 1905—1914], S. 539. Ausführliche Zusammenstellung über die Erreger der Essiggärung s. in CZAPEK'S Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 459—460; vgl. ferner: BEIJERINCK, HOYER, C. 1899 I, 854 und HENNEBERG, C. 1906 I, 70, 613, 1796. Auch nach Abtötung durch Aceton vermögen Bieressigbakterien in 4%iger alkoholischer Lösung Essigsäure zu bilden (BUCHNER, MEISENHEIMER, B. 36, 637). Die Tätigkeit der Bakterien ist also auf ein in ihnen enthaltenes Enzym, eine

Oxydase („Alkoholoxydase“) zurückzuführen (BUCHNER, GAUNT, A. 349, 148; vgl. ROTHENBACH, EBERLEIN, C. 1905 II, 642). Vielleicht steht der Eisengehalt der Essigbakterien in Beziehung zu ihrer Oxydationswirkung (BUCHNER, GAUNT, A. 349, 149). Über die Zusammensetzung der Asche von Essigbakterien vgl.: ALIHAIRE, C. r. 143, 176. — Essigsäure entsteht bei der alkoholischen Gärung des Zuckers in geringer Menge (0,05% des Zuckers), sowohl mit lebender Hefe wie bei zellfreier Gärung (mit Hefepresssaft) (BUCHNER, MEISENHEIMER, B. 37, 424; 38, 622, 627; REISCH, C. 1905 II, 779). Bei der Buttersäuregärung von Zucker (PÉLOUZE, GÉLIS, A. 47, 244). Aus Traubenzucker bei der Buttersäuregärung durch *Bacillus butylicus* Fitz (BUCHNER, MEISENHEIMER, B. 41, 1411). Aus Traubenzucker durch den *Bacillus aethaceticus*, *Pneumococcus Friedländer* (FRANKLAND, LUMSDEN, Soc. 61, 432) und *Bacillus lactis aerogenes* (EMMERLING, B. 33, 2477), durch Typhus- und Kolibazillen (DUCHÁZEK, C. 1904 II, 1748), durch Zerlegung mit Muskelpresssaft (in welchem die Anwesenheit mehrerer glykolytischer Enzyme anzunehmen ist) (STOKLASA, B. 38, 670). Bei der Gärung von diabetischem Harn (KLINGER, A. 106, 21). Bei der Vergärung von Milchwasser durch den *Bacillus lactis aerogenes* (EMMERLING, B. 33, 2477). Bei der Gärung von Glycerin mittels Hefe (REDTENBACHER, A. 57, 176) oder durch Buttersäuregärung mittels des *Bacillus butylicus* Fitz (BUCHNER, MEISENHEIMER, B. 41, 1411). Bei der Gärung der Calciumsalze mancher Oxydsäuren, z. B. Citronensäure; vgl.: NÖLLNER, A. 38, 299; LIEBIG, A. 70, 364; How, A. 84, 288; RIGAULT, C. r. 50, 782. Bei der ammoniakalischen Gärung von Glykokoll und Betain (EFFRONT, C. r. 148, 239; C. 1909 I, 1663; vgl. EFF., C. 1908 II, 548; D. R. P. 215531; C. 1909 II, 1709). Bei der Gärung von Weizenkleie (FREUND, J. pr. [2] 3, 227), beim Sauerwerden der Milch (BARTHEL, C. 1900 II, 492), beim Reifen des Käses (JENSEN, C. 1905 I, 397), beim Ranzigwerden der Fette und Ölsäure (SCALA, C. 1898 I, 440). Bei der Fäulnis von Weizenmehl (SULLIVAN, J. 1858, 230), von Hefe (MÜLLER, J. pr. [1] 70, 65). Aus Fibrin durch Streptokokken (EMMERLING, B. 30, 1863). Bei der Autolyse der Leber (MAGNUS-LEWY, B. Ph. P. 2, 275).

b) *Rein chemische Bildungsweisen.* Technisch am wichtigsten ist die Entstehung von Essigsäure bei der trocknen Destillation des Holzes (GLAUBER, 1648) („Holzessig“, vgl. S. 99). Auch aus vielen anderen organischen Stoffen, wie Zucker, Gummi, Fichtenharz (GRAMM, A. 107, 255), Bernstein (MARSSON, Ar. 112, 6), Torf, Braunkohle bildet sich Essigsäure durch trockne Destillation; sie ist daher im Schmelzwasser der Braunkohledestillation enthalten (ROSENTHAL, Z. Ang. 16, 221).

Bei der Einw. schmelzenden Kalis auf Alkohol (*Gm.* 1, 619), Glycerin (DUMAS, STAS, A. 35, 158), Kohlenhydrate (Rohrzucker, Hydrocellulose), Holz, Jute usw. (CROSS, BEVAN, B. 26 Ref., 594), auf Bernsteinsäure (KOLBE, KOCH, A. 119, 174), Äpfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Schleimsäure (*Gm.* 1, 619), auf viele ungesättigte Säuren, wie Acrylsäure, Crotonsäure (KÉKULÉ, A. 162, 318), Angelicasäure (CHIOZZA, A. 86, 262), Tiglinsäure (FRANKLAND, DUPPA, A. 136, 11), Äthylcrotonsäure F., D., A. 136, 7), Ölsäure (VARRENTRAP, A. 35, 213; vgl. EDMED, Soc. 73, 632), Zimtsäure (CHIOZZA, A. 86, 264).

Bei der Einw. der Glühlichtentladung auf ein Gemisch von Äthylen und Sauerstoff (MIXTER, C. 1897 II, 404). Aus Acetylen bei der Behandlung mit Luft in Gegenwart von Kalilauge oder bei der Oxydation mit Chromsäurelösung (BERTHELOT, Bl. [2] 14, 113; vgl. CABO, Ch. J. 18, 226) oder bei elektrolytischer Oxydation (COEHN, Z. El. Ch. 7, 681). Aus Acetylendichlorid beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 100° oder mit wäbr. Kalilauge auf 230° (BERTHELOT, C. r. 69, 567). — Bei der Oxydation von Äthylalkohol durch Luft in Gegenwart von Platinmohr (DÖBEREINER, *Gm.* I, 620), von Kohle oder Torf (bei 150° bis 300°) (DENNSTEDT, HASSLER; D. R. P. 203848; C. 1908 II, 1750). Bei unvollständiger Verbrennung des Äthylalkohols in Gegenwart von Wasserdampf (WALTER, D. R. P. 168291; C. 1906 I, 1199). Durch Oxydation von Äthylalkohol mit alkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung (in einer Ausbeute von etwa 50%) (FOURNIER, C. r. 144, 333; vgl. Bl. [4] 5, 920). Beim Erhitzen von Natriumäthylat im Luftstrom auf 100–210° entsteht Natriumacetat neben ameisensaurem und kohlensaurem Natrium (v. HEMMELMAYR, M. 12, 156; vgl. MERZ, WEITH, B. 6, 1517). — Bei der Oxydation von Acetaldehyd durch Luft, besonders schnell in Gegenwart von Platinmohr (LIEBIG, A. 14, 139), ferner in Gegenwart von Sauerstoff unter dem Einfluß der dunkeln elektrischen Entladung (COMANDUCCI, C. 1909 I, 1530). Aus Acetaldehyd durch Einw. von Brom in verdünnten wäbr. Lösungen (BUGARSKY, Ph. Ch. 48, 67). Bei der Oxydation von Aceton mit Kaliumdichromatlösung (DUMAS, STAS, A. 35, 160). Bei Oxydation höherer Ketone, welche die Gruppe  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$  — enthalten (KRAFFT, B. 12, 1667, 1668). — Bei der Oxydation höherer normaler Fettsäuren (Propionsäure, Buttersäure, Heptylsäure) (MARGULIES, M. 15, 275), bei der Oxydation von Isobuttersäure (ERLENMEYER, GRÜNZWEIG, B. 3, 898), von Isovaleriansäure (ERLENMEYER, HELL, A. 160, 294), bei der Oxydation von Crotonsäure mit Chromsäure oder Salpetersäure (KÉKULÉ, A. 162, 315), auch ihres Nitrils (Allylcyanid) (ERLENMEYER, RINNE, B. 6, 388). — Bei der Oxydation von Äthylamin mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, B. 35, 4294).

Beim Überleiten von Kohlenoxyd über Natriummethylat bei  $160^\circ$  (GEUTHER, FRÖLICH, A. 202, 294). Aus Natriummethyl durch Einw. von Kohlendioxyd (WANKLYN, A. 111, 234). Durch Behandlung eines Gemisches von Natrium und Quecksilberdimethyl in Äther mit Kohlendioxyd (SCHORIGIN, B. 41, 2722). Durch Einw. von Magnesium auf in Äther gelöstes Methyljodid, Einleiten von Kohlendioxyd und Zerlegen des Produktes mit verdünnter Schwefelsäure (HOUBEN, KESSELKAUL, B. 35, 2521; vgl. GRIGNARD, C. 1901 II, 622). — Bei der Verseifung von Methylcyanid mit Kalilauge (FRANKLAND, KOLBE, A. 65, 298). — Bei der Reduktion von Trichloressigsäure mit Kaliumamalgam (MELSENS, A. 42, 111). — Beim Schmelzen von Malonsäure durch Abspaltung von Kohlendioxyd (DESSAIGNES, A. 107, 253). Bei der Zersetzung von Acetessigester durch starke wäßr. oder alkoholische Kalilauge (WISLIZENUS, A. 190, 262). Bei der Elektrolyse der wäßr. Lösung von brenztraubensaurem Kalium (HOFER, B. 33, 653). Essigsäure entsteht durch hydrolytische Spaltung neben Methan aus Aceton bei Belichtung in wäßr. Lösung (CIAMICIAN, SILBER, B. 36, 1582), analog neben Äthan aus Methyläthylketon (C., S., B. 40, 2416; R. A. L. [5] 16 I, 835; A. ch. [8] 11, 433).

### Darstellung und Reinigung.

(Näheres s. in den S. 96 angeführten Werken.)

Die in der Industrie verwendete Essigsäure wird fast ausschließlich durch Destillation von Holz gewonnen (Holzessigsäure), die im täglichen Leben gebrauchte (Essig) entweder durch Vergärung alkoholhaltiger Flüssigkeiten (Gärungsessigsäure) oder durch Verdünnen reiner Holzessigsäure. Über Versuche zur elektrolytischen Oxydation von Alkohol s. ASKENASY, LEISER, GRÜNSTEIN, Z. El. Ch. 15, 846; HOLT, PARK, LORRAIN, C. 1896 I, 984. Aussichtsvoll ist die Darstellung von Essigsäure durch Oxydation von Acetaldehyd, der billig aus Acetylen erhalten wird.

Als weitere Quelle für Fabrikation von Essigsäure dient das „Sauerwasser“, das bei der Destillation des Kolophoniums entsteht. Auch die Abwässer der Wollwäschereien könnten zur Gewinnung von Essigsäure (und ihren Homologen) herangezogen werden (vgl. hierüber A. BUISINE, P. BUISINE, C. r. 125, 777).

a) *Gärungsessigsäure.* Die Spaltpilze, welche die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure vermitteln, finden sich überall in der Luft vor, entfalten aber ihre Tätigkeit nur auf einem ihrer Entwicklung günstigem Nährboden (Wein, Bier u. a. m.) (PASTEUR, J. 1861, 726; C. r. 55, 28). Auf reinem verdünntem Alkohol ist das Wachstum der Essigpilze und infolgedessen die Oxydation des Alkohols unmöglich. Man setzt ihm deshalb Nährstoffe, und zwar sowohl organische (Bier, Stärkezucker, Melassesirup, Malzauszüge usw.) wie anorganische (saure Phosphate des Kaliums, Natriums und Ammoniums, Ammonium- und Magnesiumsulfat) zu. Eine rasche und normal verlaufende Gärung verlangt die Gegenwart fertiger Essigsäure, reichliche Luftzufuhr und stete Anwesenheit von Alkohol. Fehlt es an letzterem, so tritt Überoxydation ein, d. h. die vorhandene Essigsäure wird zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt. Die günstigste Temperatur ist  $25-35^\circ$ . Steigt die Temperatur auf ca.  $50^\circ$ , so wird der Pilz getötet und die Gärung unterbrochen. Störend auf den Betrieb wirken ferner die oft massenhaft auftretenden Essigälchen (*Anguillula aceti*), die man durch Erhitzen des fertigen Produktes auf ca.  $50^\circ$  abtöten muß, damit dessen Haltbarkeit nicht beeinträchtigt wird.

Bei dem sog. deutschen oder Schnellessigverfahren verwendet man Fässer von ca. 2,5 m Höhe und 1 m Durchmesser („Essigbildner“) oder Apparate mit viereckigem Querschnitt („Kastenbildner“), die mit Buchenholzspänen gefüllt werden, um die innige Durchlüftung des Alkohols zu gewährleisten und gleichzeitig den Essigpilzen Ansiedlungsorte zu bieten. Durch die mit Essig getränkten Späne läßt man die Alkohollösung, der man die Nährstoffe zugesetzt hat, laufen, wobei man sich häufig zur gleichmäßigen Verteilung des Gutes automatisch wirkender Aufgüßvorrichtungen bedient. Man erzielt 8–10%ige, ja sogar 15%ige Essige. Die Ausbeute beträgt normalerweise 70%. Einzelheiten über die chemisch-enzymatischen, wie auch osmotischen Vorgänge in den Essigbildnern s.: ROTHENBACH, C. 1905 II, 581; HENNEBERG, C. 1906 I, 613.

Zur Bereitung der sog. Qualitätsessige (wie Weinessig, Bieressig, Malz-, Getreide-, Kartoffel-, Apfelessig) benutzt man die entsprechenden alkoholhaltigen vergorenen Flüssigkeiten (Wein, Bier, Getreidesprit, Kartoffelsprit usw.). Diese werden häufig nach dem langsame französischen oder Orleans-Verfahren verarbeitet, dessen Charakteristikum die Verwendung ruhender Maischen bildet. Die erzeugten Essige enthalten die mineralischen Bestandteile und Bukettstoffe der Ausgangsmaterialien, die ihnen den besonderen angenehmen Geschmack und Geruch verleihen. Seit Jahren hat man auch reingezüchtete Essigbakterien (*Bacterium orleanense*) in die Praxis eingeführt, um größte Betriebssicherheit sowie Gleichmäßigkeit in Güte und Menge der Essige zu erzielen.

b) *Holzessigsäure*. Die bei der Verkohlung des Holzes in eisernen Retorten erhaltene wäßrige Flüssigkeit („Holzessig“, vgl. Bd. I, S. 274) enthält als wichtigste Bestandteile Essigsäure, Methylalkohol und Aceton, außerdem Spuren von Ameisensäure, relativ viel Propionsäure, ferner n-Buttersäure und n-Valeriansäure, Capronsäure (vgl.: ANDERSON, *Chem. N.* 14, 257; BARRÉ, *C. r.* 68, 1222; KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1357), Crotonsäure, Angelicasäure (?) (K., G., *B.* 11, 1359), sowie Valerolacton (G., *B.* 17, 1369). Der Säuregehalt des Holzessigs ist bei Verarbeitung von Laubhölzern, insbesondere Buchenholz (vgl. BARILLOT, *C. r.* 122, 469, 735) größer als bei Verarbeitung von Nadelhölzern und bei langsamer Destillation größer als bei schneller (SENF, *B.* 18, 60). Der aus lufttrocknem Laubholz gewonnene rohe Holzessig enthält ca. 9% Essigsäure mit 2,3% Methylalkohol, der aus trockenem Nadelholz erhaltene ca. 4,5% Essigsäure und 1,1% Methylalkohol. 1 cbm Buchenholz liefert ca. 250 kg Holzessig, 1 cbm Nadelholz ca. 170 kg. Über Gewinnung von Essigsäure durch Destillation von Holz und ähnlichen cellulosehaltigen Rohstoffen im Chlorstrom vgl.: Bosnische Elektrizitäts-Akt.-Ges., D. R. P. 158086; C. 1905 I, 476.

Der rohe Holzessig wird zur Entfernung teeriger Verunreinigungen mittels indirekten Dampfes aus kupfernen Blasen destilliert, die Dämpfe werden in Kalkmilch geleitet, welche den Holzgeist (vgl. Bd. I, S. 274) passieren läßt, während sie die Säure bindet. Die Entteerung des Holzessigs wird in neuerer Zeit statt durch Destillation durch Waschen mit Ölen ökonomischer erzielt. Durch Eindampfen der Calciumacetatlösung gewinnt man den „Graukalk“ des Handels; eine geringe Sorte ist als „Braunkalk“ im Verkehr. Das Calciumsalz wird in gußeisernen Vakuumpfannen mit konz. Schwefelsäure zerlegt und die freigemachte Essigsäure abdestilliert. Sie ist ca. 80%ig und liefert bei der Rektifikation ca. 35% 50%ige Essigsäure und 60% rohen Eisessig (ca. 98–99%ig). An Stelle von Schwefelsäure ist auch Natriumsulfat bei Zersetzung des Graukalks vorgeschlagen worden (GLOCK, D. R. P. 130439, 140220; C. 1902 I, 1138; 1903 II, 76), ferner Schwefeldioxyd (E. und J. BEHRENS, D. R. P. 146103; C. 1903 II, 1226). Gewinnung wasserfreier Essigsäure durch Destillation wäßriger Säure mit Xylol oder dgl.: L. MARCKWALD, D. R. P. 172931; C. 1906 II, 834.

*Reinigung*. Durch fraktionierte Abkühlung ihrer Dämpfe kann die rohe Essigsäure gereinigt werden (JÜRGENSEN, BAUSCHLICHER, D. R. P. 127668; C. 1902 I, 506). Der rohe Eisessig wird zur Reinigung mit Permanganat behandelt und rektifiziert; für kryoskopische Zwecke außerdem zum Krystallisieren gebracht und von den flüssig gebliebenen Anteilen befreit. Herstellung ameisensäurefreier Essigsäure unter Verwendung von Rhodium als Katalysator, das die Ameisensäure in Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt: PIKOS, *Ch. Z.* 32, 906.

#### *Molekulargewicht der Essigsäure.*

Essigsäuredampf scheint in verhältnismäßig großer Zahl Doppelmoleküle ( $C_2H_4O_2$ )<sub>2</sub> zu enthalten. Unter normalem Druck nimmt er erst bei 250° die der Molekularformel  $C_2H_4O_2$  entsprechende Dichte an (NAUMANN, *A.* 155, 325; vgl.: KRAUSE, MEYER, *Ph. Ch.* 6, 6; YOUNG, *Soc.* 49, 794; 59, 903). Polymerisationsgrad zwischen 100 und 300°: BATSHINSKI, *C.* 1904 I, 868. Auch die Bestimmung des Mol.-Gew. in Lösungen (vgl. auch die Zitate auf S. 96) [z. B. in Chloroform (DAWSON, *Soc.* 81, 521) oder in Benzol (BECKMANN, *Ph. Ch.* 22, 610)], ferner die Feststellung des Verteilungskoeffizienten [z. B. zwischen Wasser und aromatischen Kohlenwasserstoffen (HERZ, FISCHER, *B.* 38, 1138), sowie zwischen Wasser und Chloroform, Bromoform, Kohlenstofftetrachlorid, Schwefelkohlenstoff (HERZ, LEVY, *Z. El. Ch.* 11, 818)] führen zur Annahme der Existenz von Doppelmolekülen der Essigsäure. — Berechnung des Assoziationsfaktors aus der Zustandsgleichung von VAN DER WAALS: FRIDERICHS, *C.* 1906 II, 82. — Die essigsäuren Salze zeigen, in Eisessig gelöst, nach Siedeversuchen mit wenigen Ausnahmen normales Mol.-Gew. (BECKMANN, *Ph. Ch.* 57, 141).

#### *Physikalische Eigenschaften der Essigsäure.*

(Vorbemerkung. Die Eigenschaften von Essigsäure-Wasser-Gemischen werden größtenteils im Anschluß an die betreffende Eigenschaft der reinen Essigsäure behandelt; s. indes auch S. 101 ff.).

In wasserfreiem Zustand („Eisessig“) ist Essigsäure eine farblose, sehr hygroskopische Flüssigkeit von stechendem Geruch. Ihr Dampf ist entzündbar und brennt mit hellblauer Flamme. Sie erstarrt bei niedriger Zimmertemperatur zu weißen, glänzenden, blättrigen Krystallen.

**Erstarrung und Schmelzpunkt.** Schmelzpunkt: +16,7° (RÜDORFF, *B.* 3, 391), 16,7° (FAUCON, *C. r.* 148, 39), 16,6713° (bei 760 mm Druck, Hartglas thermometer) (DE VISSER, *R.* 12, 139), 16,55° (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 299), 16,54° (MEYER, *C.* 1909 II, 1842). Erstarrungstemperaturen der Mischungen von Essigsäure und Wasser:

Gewichtsproz. Wasser	Erstarrungs-temp.	Gewichtsproz. Wasser	Erstarrungs-temp.	Gewichtsproz. Wasser	Erstarrungs-temp.
0,5	15,65°	13,04	— 0,2°	49,4	— 19,8°
1,00	14,8°	17,35	— 5,1°	61,7	— 14,5°
2,91	11,95°	19,35	— 7,4°	76,23	— 8,2°
4,76	9,4°	23,52	— 11,7°	79,22	— 7,2°
6,54	7,1°	33,56	— 20,5°	81,89	— 6,3°
9,91	3,6°	38,14	— 24,0°	83,79	— 5,4°
		44,50	— 22,3°		

(RÜDORFF, *B.* 3, 390; GRIMAUX, *C. r.* 76, 486; *Bl.* [2] 19, 393);

Gewichtsproz. Wasser	Erstarrungstemp.	Gewichtsproz. Wasser	Erstarrungstemp.
10,33	+ 2,95°	44,14	— 24,32°
16,38	— 3,94°	52,97	— 19,30°
24,56	— 12,80°	61,73	— 14,70°
29,97	— 18,10°	74,60	— 8,98°
36,57	— 23,87°	90,09	— 3,20°
40,00	— 26,57°		

(DE COPPET, *A. ch.* [7] 16, 275; 18, 142; vgl. DAHMS, *A. ch.* [7] 18, 140). Bei steigendem Wassergehalt sinkt also der Erstarrungspunkt bis zu einem Minimum von ca.  $-27^\circ$ , annähernd 40% Wasser entsprechend (vgl. FAUCON, *C. r.* 148, 39).

Siedepunkt und Dampfension.  $Kp_{760}$ :  $118,1^\circ$  (korr.),  $118,7^\circ$  (KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 591; LINNEMANN, *A.* 180, 214). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: RICHARDSON, *Soc.* 49, 776; RAMSAY, YOUNG, *Soc.* 49, 805; KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 591. Siedepunkte der Mischungen von Essigsäure und Wasser: ROSCOE, *A.* 125, 325.

Dichte.  $D_4^0$  (im flüssigen Zustande): 1,08005 (KOPP, *J.* 1847/48, 67);  $D_4^{15,79}$ : 1,0576 (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 301);  $D_4^{15}$ : 1,05704 (W. H. PERKIN, *Soc.* 49, 779);  $D_4^{15}$ : 1,05533 (OUDEMANS, *J.* 1866, 301);  $D_4^{16,97}$ : 1,0543;  $D_4^{19,03}$ : 1,0503 (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 301);  $D_4^{16,67}$  (flüssig): 1,05315;  $D_4^{16,67}$  (flüssig): 1,05430;  $D_4^{16,67}$  (fest): 1,26585 (DE VISSER, *R.* 12, 139, 140);  $D_4^{20}$ : 1,0514 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* 117, 367);  $D_4^{21}$ : 1,0515 (W. H. PERKIN, *Soc.* 69, 1172);  $D_4^{22}$ : 1,0100 (PERKIN, *Soc.* 65, 421);  $D_4^{23}$ : 1,0064 (PERKIN, *Soc.* 69, 1172);  $D_4^{200}$ : 1,0225 (THÖRNER, *C.* 1908 I, 2002). Ausdehnung: ZANDER, *A.* 224, 61; RAMSAY, YOUNG, *Soc.* 49, 806. Über Dampfdichte s. S. 99 unter „Molekulargewicht“. — Beim Verdünnen von Essigsäure mit Wasser tritt bis zu einem bestimmten Punkt Kontraktion und damit Erhöhung des spez. Gewichtes ein. Das Maximum der Dichte wäbr. Essigsäure liegt bei 0° zwischen 80 und 82%, bei 15° (1,0748) zwischen 77 und 80% und bei 40° zwischen 75 und 77% Essigsäure, also etwa der Formel  $C_2H_4O_2 + H_2O$  (= 77% Essigsäure) entsprechend (OUDEMANS, *J.* 1866, 302). Spezifisches Gewicht wäbr. Essigsäure:

Gewichtsproz. Essigsäure	Spez. Gew. bei 15°	Gewichtsproz. Essigsäure	Spez. Gew. bei 15°	Volumproz.	Spez. Gew. bei 15°
5	1,0067	55	1,0653	1	1,001
10	1,0142	60	1,0685	3	1,004
15	1,0214	65	1,0712	5	1,0075
20	1,0284	70	1,0733	10	1,0155
25	1,0350	75	1,0746	20	1,0275
30	1,0412	80	1,0748	30	1,041
35	1,0470	85	1,0739	40	1,0515
40	1,0523	90	1,0713	50	1,060
45	1,0571	95	1,0660	60	1,067
50	1,0615	100	1,0553	70	1,070
—	—	—	—	80	1,073
—	—	—	—	90	1,073
—	—	—	—	100	1,0635

(OUDEMANS, *J.* 1866, 302; DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 94). Über spezifisches Gewicht wäbr. Essigsäure s. ferner: MOHR, *Fr.* 27, 304; v. REISS, *Ann. d. Physik* [N. F.] 10, 295; LÜDEKING, *Ann. d. Physik* [N. F.] 27, 72; DRUCKER, *Ph. Ch.* 52, 648; ZECCHINI, *G.* 35 II, 73; GETTMAN, WILSON, *Am.* 40, 478.

Optische Eigenschaften.  $n_D^{20}$ : 1,36985;  $n_D^{25}$ : 1,37648;  $n_D^{30}$ : 1,38017 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* 117, 382). Refraktion von Essigsäure-Wasser-Gemischen: ZECCHINI, *G.* 35 II, 73;

GETMANN, WILSON, *Am.* 40, 478; GRUNMACH, *Ann. d. Physik* [4] 28, 238. — Absorptionsspektrum der Essigsäure: SPRING, *R.* 16, 17.

Kompressibilität: RITZEL, *Ph. Ch.* 60, 324. Kompressibilität wäBr. Essigsäure: DRUCKER, *Ph. Ch.* 52, 657. — Capillaritätskonstante der Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen: FEUSTEL, *Ann. d. Physik* [4] 16, 81. — Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 395; vgl. I. TRAUBE, *Ann. d. Physik* [4] 22, 540; *Ph. Ch.* 68, 293. Oberflächenspannung wäBr. Essigsäure: DRUCKER, *Ph. Ch.* 52, 648; GRUNMACH, *Ann. d. Physik* [4] 28, 218. — Adsorption durch Kohle: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* 57, 389. — Viscosität: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 679; THORPE, RODGER, *Transact. royal Soc. (A)* 185, 509. Viscosität der wäBr. Essigsäure: I. TRAUBE, *B.* 19, 884; RUDOLF, *Ph. Ch.* 43, 278; *Z. El. Ch.* 10, 473; DUNSTAN, *Soc.* 85, 825; *Ph. Ch.* 49, 595; TSAKALOTOS, *C. r.* 146, 1146, 1272; DUNSTAN, THOLE, *Soc.* 95, 1559. — Hydrodiffusion: ÖHOLM, *Ph. Ch.* 50, 309.

Thermische Eigenschaften. Schmelzwärme: PETERSSON, *J. pr.* [2] 24, 299; DE FORCRAND, *C. r.* 136, 948; MEYER, *C.* 1909 II, 1842. Verdampfungswärme: RAMSAY, YOUNG (*Soc.* 49, 811); LUGININ, *C.* 1900 I, 451; BROWN, *Soc.* 83, 992. — Mittlere spez. Wärme bei  $t$  bis  $t_1$ :  $0.444 + 0.000709(t + t_1)$  (R. SCHIFF, *A.* 234, 322). Spez. Wärme bei  $0^\circ$  bis  $100^\circ$ : 0.497 (PETERSSON, *J. pr.* [2] 24, 307), bei  $20^\circ$ : 0.487 (TIMOTEEV, *C.* 1905 II, 429), bei  $22.5^\circ$  bis  $114.4^\circ$ : 0.5323 (LUGININ, *C.* 1900 I, 451). Spez. Wärme bei  $-22^\circ$  bis  $+13^\circ$ : 0.315 (DE FORCRAND, *C. r.* 136, 948). Spez. Wärme der Essigsäuredämpfe: BERTHELOT, OGIER, *A. ch.* [5] 30, 400. Spez. Wärme der wäBr. Essigsäure: v. REISS, *Ann. d. Physik* [N. F.] 10, 291; LÜDEKING, *Ann. d. Physik* [N. F.] 27, 72. Schallgeschwindigkeit im Essigsäuredampf: STEVENS, *Ann. d. Physik* [4] 7, 320. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck (dampfförmig): 225.35 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343); (flüssig): 209.4 Cal.: BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] 27, 318. Über die Verbrennungswärme vgl. ferner STOHMANN, *J. pr.* [2] 32, 418. — Kritische Temperatur:  $321.5^\circ$  (PAWLEWSKY, *B.* 16, 2634).

Magnetische und elektrische Eigenschaften; Acidität (s. auch S. 102). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 575; 65, 421; 69, 1236. Magnetische Suszeptibilität: MESLIN, *C. r.* 140, 237; PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. — Dielektrizitätskonstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* 13, 392; DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309; MERCYNG, *C. r.* 149, 981. Elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 298, 309. — Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 329; 9, 133. — Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 174; FRANKE, *Ph. Ch.* 16, 480; BARMWATER, *Ph. Ch.* 45, 561. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $15^\circ$ :  $1.857 \times 10^{-5}$ , bei  $25^\circ$ :  $1.856 \times 10^{-5}$ , bei  $40^\circ$ :  $1.806 \times 10^{-5}$  (LUNDÉN, *C.* 1907 I, 1801; 1908 I, 787); die Konstante hat bei  $22^\circ$  ein Maximum (LUNDÉN). Grad der Farbveränderung von Methylorangefärbung als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* 57, 156. Leitfähigkeit von Essigsäure-Wasser-Gemischen: GRUNMACH, *Ann. d. Physik* [4] 28, 238. Leitfähigkeit und Dissoziation bei Verdünnungen von  $n/2$  bis  $n/2048$  und Temperaturen zwischen  $0^\circ$  und  $35^\circ$ : WHITE, JONES, *Am.* 42, 528. Essigsäure ist in Kochsalzlösungen stärker dissoziiert als in reinem Wasser (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 58, 422; vgl. indessen VELEY, *Ph. Ch.* 61, 464). Leitfähigkeit von unvollständig neutralisierten Essigsäure-Lösungen: BARMWATER, *Ph. Ch.* 56, 228; BRUNI, *Z. El. Ch.* 14, 702, 732; BRUNI, SANDONNINI, *Z. El. Ch.* 14, 824; BRUNI, AITA, *R. A. L.* [5] 17 II, 299. Leitfähigkeit von Gemischen der Essigsäure mit Chloressigsäure bei schrittweiser Neutralisation mit Natronlauge: THIEL, RÖMER, *Ph. Ch.* 61, 122. Einfluß von Molybdänsäure auf die Leitfähigkeit der Essigsäure: RIMBACH, *Ph. Ch.* 52, 400. Elektrolytische Dissoziationswärme: v. STEINWEHR, *Ph. Ch.* 38, 198. — Salzbildungsvermögen in Gegenwart von Chlorwasserstoff: THIEL, RÖMER, *Ph. Ch.* 63, 723. Salzbildung in alkoholischer Lösung bei  $20^\circ$ : PETERSEN, *C.* 1906 II, 228. Salzbildung mit Ammoniak in Benzol: MICHAEL, RIBBERT, *B.* 40, 4387.

#### *Essigsäure in Mischung und als Lösungsmittel.*

(Vgl. dazu Vorbemerkung auf S. 99.)

Aus verdünnter, wäBr. Essigsäure scheidet sich beim Abkühlen reines Eis aus (SONSTADT, *Chem. N.* 37, 199). Aus einer Säure, die höchstens 15% Wasser enthält, wird bei  $0^\circ$  reine Essigsäure abgeschieden (KREMANN, *M.* 28, 899; vgl. SONSTADT). — Nach KREMANN (*M.* 28, 893) neigt Essigsäure nicht zur Hydrat-Bildung; vgl. dagegen COLLES, *Soc.* 89, 1252. Nach TSAKALOTOS (*C. r.* 146, 1146, 1272) beweist die Messung der Viscosität der wäBr. Essigsäure die Existenz eines Hydrates mit  $1 \text{ H}_2\text{O}$ . — Da Wasser flüchtiger als Essigsäure ist, werden verdünnte Lösungen von Essigsäure beim Stehen an der Luft etwas konzentrierter (CHATTAWAY, *C.* 1903 II, 342). Ebenso gibt wäBr. Essigsäure bei der Destillation stets ein wasserreicheres Destillat, während eine stärkere Säure zurückbleibt (ROSCOE, *A.* 125, 323).

Essigsäure mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis, nicht aber mit Schwefelkohlenstoff. — Löslichkeit in flüssigem Kohlendioxyd: BUCHNER, *Ph. Ch.* 54, 678. — Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Chloroform, zwischen Wasser und

Bromoform, zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff, zwischen Wasser und Kohlenstoff-tetrachlorid: HERZ, LEWY, *Z. El. Ch.* 11, 818; *C.* 1906 I, 1728. Verteilung zwischen Wasser und Glycerin: HERZ, LEWY, *C.* 1906 I, 1728. Verteilung zwischen Wasser und Amylalkohol: HERZ, FISCHER, *B.* 37, 4747. Verteilung zwischen Wasser und Benzol: KEANE, NARRACOTT, *C.* 1909 II, 2135; HERZ, FISCHER, *B.* 38, 1140. Verteilung zwischen Wasser und Benzol-homologen: HERZ, FISCHER. — Partialdampfdrucke in binärem Gemisch mit Benzol: ROSA-  
NOW, EASLEY, *Am. Soc.* 31, 985; *Ph. Ch.* 68, 682.

Wärmetönung beim Lösen in Wasser: DE FORCRAND, *C. r.* 136, 948; in organ. Flüssig-  
keiten: TIMOFEJEV, *C.* 1905 II, 429; in Benzol: VIGNON, EVIEUX, *C. r.* 146, 1317; *Bl.* [4]  
3, 1013. Wärmetönung bei der Neutralisation durch Anilin in Benzol: VIGNON, EVIEUX,  
*C. r.* 146, 1317; *Bl.* [4] 3, 1013.

Über Assoziation der Essigsäure in Lösungsmitteln vgl. S. 99. — Kryoskopisches Ver-  
halten in Wasser und Ameisensäure: H. C. JONES, MURRAY, *C.* 1904 I, 1389; in absoluter  
Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 61, 300; in Benzol: BECKMANN, *Ph. Ch.* 22, 610; in  
Phenol: ROBERTSON, *Soc.* 83, 1428. — Ebullioskopisches Verhalten in Benzol: MAMELI,  
*G.* 33 I, 483.

Elektrische Leitfähigkeit in verflüssigtem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff: ARCHI-  
BALD, *Am. Soc.* 29, 1421. Leitfähigkeit in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.*  
61, 285. Leitfähigkeit in alkoh. und in amyalkoh. Lösung: GODLEWSKI, *C.* 1904 II, 1275.  
Elektrische Leitfähigkeit der Gemische von Essigsäure mit Pyridin, Anilin usw.: PATTEN,  
*C.* 1903 I, 216.

Essigsäure hat ein erhebliches Lösungsvermögen für viele organische Körper und  
wird deshalb oft als Krystallisationsmittel benutzt. Sie löst in der Wärme etwas Phosphor  
(*Gm.* 1, 627) und beträchtliche Mengen Schwefel (L. LIEBERMANN, *B.* 10, 866). Sie absorbiert  
bei 4° ca. 21% Chlorwasserstoff und bei 11° ca. 41% Bromwasserstoff (ANSCHÜTZ, KINKUTT,  
*B.* 11, 1221; HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 12, 735); beim Durchleiten von Luft entweichen  $\frac{2}{3}$  des  
gelösten Bromwasserstoffs (H., M.). — Ionisierungsvermögen gegenüber Tetraäthyl-  
ammoniumjodid: WALDEN, *Ph. Ch.* 54, 157.

Molekulare Gefrierpunktsdepression: 39 (RAOULT, *A. ch.* [6] 2, 91; s. auch J. MEYER,  
*C.* 1909 II, 1842). — Molekulare Siedepunkterhöhung: 29,9 (BECKMANN, *Ph. Ch.* 57, 139;  
vgl. B., *Ph. Ch.* 6, 449).

### Chemisches Verhalten der Essigsäure.

**Salzbildung.** Essigsäure zeigt in wäbr. Lösung stark saure Reaktion gegen Indicatoren  
und zersetzt Metallcarbonate unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Metall-  
acetaten (S. 106 ff.). Alkoholische Essigsäure aber zerlegt Alkalicarbonate nicht; Kalium-  
acetat wird vielmehr in alkoholischer Lösung beim Einleiten von Kohlensäure in  $K_2CO_3$   
und Essigsäure gespalten (PELOUZE, *A.* 5, 263). Bei anhaltendem Einleiten von  $CO_2$  in eine  
gesättigte wäbr. Natriumacetatlösung wird Essigsäure verdrängt und  $NaHCO_3$  gebildet  
(SETSCHENOW, *B.* 8, 540). Weiteres über Stärke der Essigsäure und Salzbildung s. S. 101.

#### Zersetzung durch Licht, Wärme und Elektrizität.

Durch Einw. des Sonnenlichts auf eine wäbr. Lösung von Essigsäure bei Gegenwart  
von Uranylacetat entsteht Methan (FAY, *Am.* 18, 287).

Essigsäuredampf bleibt beim Durchleiten durch ein rotglühendes Rohr zum großen  
Teil unangegriffen (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 33, 300). Essigsäure wird im Kohlenlichtbogen  
unter Bildung von ca. 35% Kohlenoxyd, 26% Wasserstoff, 15,5% Kohlendioxyd, 12% ge-  
sättigter und 7% ungesättigter Kohlenwasserstoffe zersetzt (LÖB, *B.* 34, 917).

Essigsäure, auf stark erhitztes Chlorzink getropft, zersetzt sich unter Bildung von Kohlen-  
oxyd, Kohlendioxyd, Äthylen, Propylen, Isobutylen und wenig Methan (LEBEL, GREENE,  
*Am.* 2, 26). Essigsäure, bei 300–350° über Zinkstaub geleitet, liefert Wasserstoff, Aceton,  
Kohlenoxyd und etwas Propylen, unter Umständen auch Kohlendioxyd (JAHN, *M.* 1, 683).  
Durch Überleiten über Zinkstaub bei 250–280° entsteht unter Wasserstoffentwicklung  
Zinkacetat, weiterhin etwas Acetaldehyd und dann durch Zersetzung des Zinkacetats Aceton,  
Kohlendioxyd und Zinkoxyd; durch Überleiten über gefälltes und bei 300° getrocknetes  $ZnO$   
bei 400° bilden sich Aceton und Kohlendioxyd, ebenso durch Überleiten über fein verteiltes  
Cadmium bei 270–280° oder über Cadmiumoxyd bei 370°; ähnlich wie Zink und Cadmium  
wirken fein verteiltes Eisen, Aluminium, Blei. Durch Überleiten über Nickel zerfällt Essig-  
säure von 210° an in Kohlendioxyd und Methan; daneben entsteht etwas Acetaldehyd. Durch  
Überleiten über Kupfer bei 390–400° liefert Essigsäure z. T. Methan und Kohlendioxyd, z. T.  
Aceton (MAILHE, *Ch. Z.* 33, 242, 253; *Bl.* [4] 5, 618, 620, 621, 623; vgl. SENDEREENS, *C. r.*  
149, 213; *Bl.* [4] 5, 909, 913; SABATIER, SENDEREENS, *A. ch.* [8] 4, 476). Essigsäure zerfällt  
beim Überleiten über gefällte, unterhalb Rotglut entwässerte Tonerde von 350° an in Kohlen-  
säure, Wasser und Aceton (SENDEREENS, *C. r.* 146, 1212; *Bl.* [4] 3, 824; *C. r.* 148, 928; *Bl.*  
[4] 5, 481). Analog wirken andere Metalloxyde, wie  $ThO_2$ ,  $UO_2$ ,  $U_2O_5$  usw. (S., *C. r.* 149,

213; *Bl.* [4] 5, 905, 916). Über die Zersetzung unter dem katalytischen Einfluß verschiedener Metalle und Metalloxyde s. ferner IPATJEW, *Ж* 40, 514; *C.* 1908 II, 1099.

Die Zersetzung der Essigsäure durch elektrische Schwingungen liefert 22% Kohlendioxyd, 50% Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ , 10% Kohlenoxyd und 18% Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n} + 2$  (v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 292). Einw. der stillen elektrischen Entladung: LOSANTSCH, *B.* 42, 4398; LÖB, *Z. El. Ch.* 12, 310; *C.* 1906 II, 692. Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 682.

Bei der Elektrolyse einer konz. wäßr. Lösung von Alkaliacetat entweichen an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Kohlendioxyd und Äthan, die durch Zerfall des Anions im Sinne der Gleichung:  $2CH_3 \cdot CO \cdot O' = C_2H_6 + 2CO_2$  entstanden sind (KOLBE, *A.* 69, 279; s. ferner: BOURGOIN, *A. ch.* [4] 14, 166; KEMPF, KOLBE, *J. pr.* [2] 4, 46; JAHN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 37, 420; MURRAY, *Soc.* 61, 10; FÖRSTER, PIGUET, *Z. El. Ch.* 10, 729, 924; HOFER, MOEST, *Z. El. Ch.* 10, 833); als Nebenprodukte entstehen Methylacetat und Äthylen (PETERSEN, *C.* 1897 II, 518; *Ph. Ch.* 33, 108). Die Elektrolyse der Alkaliacetat-Lösung in Gegenwart von Natriumperchlorat oder anderen anorganischen Salzen (z. B. Carbonaten, daher auch die Elektrolyse von Alkaliacetat ohne Diaphragma) ergibt außer  $CO_2$  und  $C_2H_6$  hauptsächlich Methylalkohol und wenig Formaldehyd (HOFER, MOEST, *A.* 323, 284; M., D. R. P. 138442; *C.* 1903 I, 370). Elektrolysiert man eine essigsäure Lösung von Kaliumacetat, so werden bei Spannungen bis ca. 2,5 Volt nur Knallgas und sehr geringe Mengen  $CO_2$  und  $C_2H_6$  entwickelt; erst bei höherer Spannung treten große Mengen  $CO_2$  und  $C_2H_6$  auf, und zwar beträgt die Zersetzungsspannung von Essigsäure 2,54 Volt (PREUNER, *Ph. Ch.* 59, 670; PR., LUDLAM, *Ph. Ch.* 59, 682). Elektrolyse von Essigsäure durch Wechselstrom: BROCHET, PETIT, *C. r.* 140, 444; *A. ch.* [8] 5, 340; *Z. El. Ch.* 11, 452. Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Kaliumacetats treten an der Anode Kohlensäure, an der Kathode Methan, Wasserstoff und Kohle auf (LASSAR-COHN, *A.* 251, 358); die Methan-Bildung an der Kathode erklärt sich durch sekundäre Einw. des abgeschiedenen Kaliums auf geschmolzenes Kaliumacetat (BERL, *B.* 37, 327). Die Elektrolyse einer Lösung von wasserfreiem Kaliumacetat in absol. Äthylalkohol liefert Äthan und äthylkohlen-saures Kalium  $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot OK$  (HABERMANN, *M.* 7, 541); bei Anwendung von Methylalkohol entsteht methylkohlen-saures Kalium (H.). Die Elektrolyse der Kaliumacetatlösung in Gegenwart von Jod oder Kaliumjodid liefert neben anderen Produkten auch etwas Methyljodid (KAUFLEDER, HERZOG, *B.* 42, 3860). Elektrolyse von Silberacetat in wäßr. Lösung: MULDER, *R.* 19, 146.

#### Oxydation und Reduktion.

Essigsäure reduziert bei langem Kochen beträchtliche Mengen von Chromsäure, wobei Chromoxydacetat entsteht (BASSETT, *Chem. N.* 79, 157). Sie wird von Kaliumpermanganat (Normal-Lösung) in Gegenwart von Alkali bei 100–120° kaum oxydiert (DENIS, *Am.* 38, 572). Beim Erhitzen mit einer konz. alkalischen Kaliumpermanganatlösung kann sie in Oxalsäure übergeführt werden (BERTHELOT, *Bl.* [2] 8, 392; *A. ch.* [4] 15, 368; LOSSEN, *A.* 148, 175; MARGULIES, *M.* 15, 275). Bei der Oxydation mit Kaliumpersulfat entsteht in geringer Menge Bernsteinsäure (MORITZ, WOLFFENSTEIN, *B.* 32, 2534). Durch Wasserstoff-superoxyd (bei Gegenwart von Ferroverbindungen) wird Essigsäure in geringer Menge zu Glyoxylsäure oxydiert (HOPKINS, COLE, *C.* 1901 I, 797; vgl. DAKIN, *C.* 1908 I, 1259).

Beim Überleiten des Essigsäuredampfes mit Wasserstoff über erhitzte Metalle entsteht Acetaldehyd (Bad. Anilin- u. Soda-Fabr., D. R. P. 185932; *C.* 1907 II, 655).

#### Einwirkung von Halogenen und Halogenverbindungen.

Beim Chlorieren von erhitzter Essigsäure im Sonnenlicht entsteht Chloressigsäure (R. HOFFMANN, *A.* 102, 1; vgl. ferner: GOLDBERG, *C.* 1906 I, 1693. Chloressigsäure entsteht ferner beim Chlorieren eines kochenden Gemisches von Eisessig und Schwefel (AUGER, BÉHAL, *Bl.* [3] 2, 145). Bei der Einw. von Chlor auf Silberacetat bildet sich Chloracetylchlorid, wahrscheinlich aus vorher entstandenem Essigsäureanhydrid (KRUTWIG, *J.* 1882, 816). — Beim Erwärmen von Essigsäure mit Brom und rotem Phosphor entsteht Bromacetylbromid (vgl. AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2210, 2118). Beim Erhitzen von Essigsäure mit (1 Mol.-Gew.) Brom auf 150° entstehen Monobrom- und Dibromessigsäure (PERKIN, DUFFA, *A.* 108, 106). In Gegenwart von Schwefel (5%) läßt sich siedende Essigsäure durch Eintröpfeln von Brom nacheinander in Monobrom- und Dibromessigsäure überführen (GENVESSE, *Bl.* [3] 7, 364). Durch Einw. von Jod auf trocknes Silberacetat entsteht reichlich Methylacetat, wenn man etwas über 100° erwärmt; bei 50° entsteht ein Produkt, das mit Wasser in Essigsäure,  $AgI$  und  $AgIO_3$  zerfällt (SIMONINI, *M.* 13, 321; 14, 81, 86; vgl. auch BIENBAUM, *A.* 162, 111). — Bei Einw. von Phosphorylchlorid auf Essigsäure entsteht Acetylchlorid (ASCHAN, *B.* 31, 2346), desgleichen beim Einleiten von trockenem Chlor in ein abgekühltes Gemisch von Essigsäure und Schwefel (AUGER, BÉHAL, *Bl.* [3] 2, 144), desgleichen bei der Behandlung von Essigsäure mit  $SOCl_2$ , wobei sehr beträchtliche Abkühlung eintritt (H. MEYER, *M.* 22, 442). Einw. von  $S_2Cl_2$  auf Silberacetat: DENHAM, *Soc.* 95, 1238.

Weitere Umwandlungen unter dem Einfluß anorganischer Agenzien, auch Zersetzung von essigsauren Salzen in der Hitze.

Essigsäure liefert bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) Diacetyl-salpetersäure  $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 N(OH)_2$  (?) (P ICTET, GENEQUAND, *B.* 35, 2526). — Ammonium-acetat liefert beim Erhitzen auf 230° Acetamid (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 980). Dieses entsteht auch beim Erhitzen von Essigsäure mit Stickstoffsulfid (neben Diacetamid) (FRANCIS, *Soc.* 87, 1838). — Beim Erhitzen von Essigsäure mit Phosphorpentasulfid entsteht Thio-essigsäure (KEKULÉ, *A.* 90, 311; K., LINNEMANN, *A.* 123, 278); als Nebenprodukte bilden sich Kohlenstoffsulfide  $C_2 S_2$  und  $C_4 S$  (?) (LOEW, *Z.* 1867, 20). — Bei der Destillation von Kalium-acetat mit Arsenigsäureanhydrid erhält man ein Gemisch von Kakodyloxyd und Kakodyl (CADETSche Flüssigkeit) (BUNSEN, *A.* 24, 275; 37, 6; 42, 25). — Durch Erhitzen von essig-saurem Natrium mit Quecksilberoxyd und konz. wäßr. Alkali bildet sich Oxydimercuri-essigsäure  $Hg:C(Hg \cdot OH) \cdot CO_2 H$  (Syst. No. 170) und ein Polymerisationsprodukt derselben, während mit Mercurijodid eine Verbindung  $O < \begin{smallmatrix} Hg \\ Hg \end{smallmatrix} > C(HgI) \cdot CO_2 H$  erhalten wird (K. A. HOFMANN, *B.* 32, 875).

Bei der trocknen Destillation von Calciumacetat und vielen anderen essigsauren Salzen entsteht Aceton (vgl.: CHENEVIX, *A. ch.* [1] 69, 5; LIEBIG, *A.* 1, 225; DUMAS, *A. ch.* [2] 49, 208). Beim Erhitzen von Silberacetat tritt indessen Aceton-Bildung nicht ein; es destilliert vielmehr freie Essigsäure ab, während metallisches Silber zurückbleibt und ein Teil des Salzes tiefgreifend unter Bildung von Kohlenstoff und Kohlendioxyd zerstört wird (IWIG, HECHT, *B.* 19, 238; KACHLER, *M.* 12, 338). Beim Überleiten über erhitztes Calciumcarbid gibt Essig-säure Aceton und einen primären Alkohol, wahrscheinlich Methylalkohol (HAEHN, *B.* 39, 1703; *Ar.* 244, 236). Beim Glühen von Natriumacetat mit Baryt (DUMAS, *A.* 33, 181) oder mit einem Gemisch von calcinierter Soda und Ätzkalk (SCHORLEMER, *Chem. N.* 29, 7) bildet sich Methan.

**Esterbildung.** Essigsäure tritt mit Alkoholen in unvollständiger, durch ein Gleichgewicht  $(CH_3 \cdot CO \cdot OH + HO \cdot R \rightleftharpoons CH_3 \cdot CO \cdot OR + H_2 O)$  begrenzter Reaktion zu Estern zusammen (vgl. S. 6, Literaturangaben über den allgemeinen Verlauf der Esterbildung); Mineralsäuren — schon in sehr geringer Menge angewendet (BERTHELOT, *Bl.* [2] 31, 341) — üben einen stark fördernden Einfluß auf die Esterifizierung aus. Untersuchungen über die Esterbildung mit Äthylalkohol unter verschiedenen Bedingungen: BERTHELOT, PÉAN DE ST. GILLES, *A. ch.* [3] 66, 11, 30, 45, 51, 62, 88; 68, 227, 235, 239, 245, 257, 274, 283, 301, 321; SUD-BOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 474; E. PETERSEN, *C.* 1906 II, 228; GOLDSCHMIDT, SUNDE, *B.* 39, 714; G., UDBY, *Ph. Ch.* 60, 743; PRAGER, *Am. Soc.* 30, 1909; *Ph. Ch.* 66, 294; FITZ-GERALD, LAPWORTH, *Soc.* 93, 2171; GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* 15, 7. Geschwindigkeit der Esterifizierung beim Erhitzen mit Methylalkohol und anderen Grenzalkoholen, ungesättigten Alkoholen, sowie mehratomigen Alkoholen: MENSCHUTKIN, *A.* 195, 334; 197, 193; *J. pr.* [2] 24, 49; GYR, *B.* 41, 4311; SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* 93, 212; MICHAEL, WOLGAST, *B.* 42, 3167; GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* 15, 7, 8. — Die Ester  $CH_3 \cdot CO \cdot OR$  entstehen ferner durch Einw. der Halogenide  $RHg$  auf essigsaures Silber und andere essigsaure Salze; zur Reaktion zwischen Silberacetat und Methyljodid vgl. WEGSCHEIDER, FRANKL, *M.* 28, 103.

**Weitere Beispiele für Reaktionen mit organischen Verbindungen.** Über die Einw. von Kohlenoxyd auf Gemenge von Natriumacetat und Natriumalkoholaten vgl.: GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 305; PÖTSCH, *A.* 218, 56. — Beim Erhitzen mit Äthylnitrat gibt Essigsäure Tetranitromethan (P ICTET, KHOTINSKY, *B.* 40, 1165). — Beim Erhitzen von Aldehyden mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entstehen ungesättigte Säuren, z. B. mit Önanthol Nonensäure  $C_9 H_{13} \cdot CH:CH \cdot CO_2 H$  (SCHNEEGANS, *A.* 227, 80), mit Benzaldehyd Zimtsäure (PERKIN, *Soc.* 31, 389); über die Theorie dieses Vorgangs („PERKINsche Reaktion“) vgl.: NEF, *A.* 298, 309; MICHAEL, *B.* 34, 918. — Durch Destillation von essigsaurem mit ameisensaurem Calcium entstehen Acetaldehyd (LIMPRICHT, *A.* 97, 369) und Äthylalkohol (PAGLIANI, *B.* 10, 2056). Durch Destillation von essigsaurem mit benzoesaurem Calcium entsteht Methylphenylketon (Acetophenon); vgl. FRIEDEL, *J.* 1857, 270. — Beim Erhitzen von Essigsäure mit Anilin entsteht Acetanilid (GERHARDT, *A.* 60, 310). Untersuchungen über den Verlauf dieser Reaktion s.: MENSCHUTKIN, *J. pr.* [2] 26, 208; L. MEYER, *B.* 15, 1977; TOBIAS, *B.* 15, 2868; GOLDSCHMIDT, WACHS, *Ph. Ch.* 24, 353. — Kaliumacetat gibt mit Methylmagnesiumjodid eine Magnesium-Verbindung, die bei der Zersetzung mit Wasser Trimethylcarbinol liefert (BAYER & Co., D. R. P. 166899; *C.* 1906 I, 720); mit Isobutyl-magnesiumbromid liefert Natriumacetat Methylisobutylketon, mit Phenylmagnesiumbromid Acetophenon (SALKIND, BEBUBISCHWILI, *B.* 42, 4502).

**Veränderung durch Mikroorganismen; physiologisches Verhalten.** Bei der Vergärung von Calciumacetat durch die Spaltpilze des Flußschlammes entstehen Methan und Kohlen-

dioxyd (HOPPE-SEYLER, *H.* 11, 561; OMELIANSKI, *C.* 1906 I, 1034). Über Bildung von Äthylalkohol durch Schimmeln von Natriumacetat-Lösungen s. BÉCHAMP, *C. r.* 71, 69. — Essigsäure verzögert die alkoholische Gärung (PETTIT, *C. r.* 75, 881; ROSENBLATT, ROZENBAND, *C. r.* 149, 310). Ihr Dampf verflüssigt Bierhefe (HERZOG, HÖRTH, *H.* 52, 434). Einfluß auf die Ausscheidung flüchtiger Fettsäuren im tierischen Organismus: SCHOTTEN, *H.* 7, 383. Abbau im tierischen Organismus: DAKIN, *C.* 1907 I, 1804. — Über toxische Wirkungen der Essigsäure vgl. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 91.

### Verwendung.

Essig (s. S. 98—99) dient im täglichen Leben als Gewürzmittel. Eine 70—80%ige reine Holzessigsäure ist als „Essigessenz“ im Handel, um zur Bereitung von Speiseessig zu dienen. Essigsäure findet vielfach technische Verwendung zur Darstellung von Zwischenprodukten der Farbenfabrikation (z. B. Chloroessigsäure für künstlichen Indigo), von pharmazeutischen Produkten (essigsaure Tonerde, Acetanilid, Phenacetin, Aspirin, Acetessigester für Antipyrin) und Riechstoffen (Essigäther, Amylacetat, Bornyl-, Linalyl-, Geranylacetat, Cumarin, Vanillin). Natriumacetat wird bei der Fabrikation von Azofarbstoffen gebraucht. Calciumacetat dient zur Fabrikation von Aceton. Aluminium-, Eisen- und Chromacetat werden in der Färberei als Beizen gebraucht. Von anderen Salzen finden besonders Blei- und Kupferacetat in der Technik Verwendung. Von wichtigeren Acetylverbindungen seien noch Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und Celluloseacetate genannt.

### Analytisches.

**Nachweis.** Man kann die Essigsäure bereits an ihrem Geruche erkennen. — Eisenchlorid bewirkt in der neutralen Lösung eines Alkaliacetats eine blutrote Färbung, die beim Kochen einem braungelben, flockigen Niederschlag von basischem Eisenacetat Platz macht. — Versetzt man ein trocknes Acetat mit Weingeist und konz. Schwefelsäure und erwärmt, so tritt der charakteristische Geruch des Essigesters auf. Eben dieser entsteht auch beim Erhitzen von Essigsäure mit äthylschwefelsaurem Kalium (CASTELLANA, *R. A. L.* [5] 14 I, 467; *G.* 36 I, 108). — Beim Erhitzen von Arsenigsäureanhydrid mit einem trocknen Alkaliacetat entwickelt sich durchdringender Kakodylgeruch. — Konz. Lösungen von Alkaliacetaten geben mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silberacetat, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten wieder auskrystallisiert (Silbergehalt 64,65%). — Zum Nachweis vgl. ferner: BENEDICT, *Am.* 32, 480.

**Prüfung.** (Vgl. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [Berlin 1910], S. 6, 7.) Die Essigsäure, welche pharmazeutischen oder Genußzwecken dienen soll, soll ein spez. Gewicht von höchstens 1,064, einen Erstarrungspunkt nicht unter 9,5° haben. Sie darf mit 3 Vol. Zinnchloridlösung innerhalb 1 Stunde keine dunklere Färbung annehmen (Arsenverbindungen). Die 5%ige Lösung darf weder durch Bariumnitratlösung (Schwefelsäure), noch durch Silbernitratlösung (Salzsäure), noch durch Schwefelwasserstoffwasser (Schwermetallsalze) verändert werden. Eine Mischung von 6 ccm Essigsäure, 14 ccm Wasser und 1 ccm  $\frac{1}{10}$ %iger Kaliumpermanganatlösung darf innerhalb 1 Stunde die rote Farbe nicht verlieren (schweflige Säure, empyreumatische Stoffe, Ameisensäure). Über die Prüfung von Essig vgl.: G. SCHÜLE in G. LUNGE und E. BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl., Bd. IV [Berlin 1911], S. 217; M. KLOSTERMANN in E. ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. VII [Berlin-Wien 1913], S. 239. Unterscheidung von Gärungsessig und Essigessenz vgl. E. SCHMIDT, *C.* 1906 I, 1677.

**Bestimmung.** Liegt reine wäbr. Essigsäure vor, so genügt es, den Erstarrungspunkt (s. Tabelle S. 100) zu bestimmen, um ihren Gehalt zu finden (RÜDORFF, *B.* 3, 390; GRIMAU, *C. r.* 76, 486; *Bl.* [2] 19, 393). Da ein Maximum der Dichte der Essigsäure besteht (bei 15° für ca. 80% Säuregehalt), so läßt sich ihr Gehalt mittels des Aräometers nur dann bestimmen, wenn ihre Stärke annähernd bekannt ist. Die sicherste Methode ist die Titration mit n-Alkalilauge unter Zusatz von Phenolphthalein als Indicator (THOMSEN, *Fr.* 24, 234; 27, 59). Bestimmung der Essigsäure durch die Tropfenzahl im Stalagmometer: I. TRAUBE, *B.* 20, 2831.

**Bestimmung im Holzessig:** BÜTTNER, WISLICENUS, *J. pr.* [2] 79, 182. Titration von Essigsäure neben Borsäure: DUKELSKI, *Z. a. Ch.* 62, 118. Bestimmung von Ameisensäure neben Essigsäure mittels Mercurichlorids: PORTES, RUYSIEN, *C. r.* 82, 1504; *Fr.* 16, 250; SCALA, *G.* 20, 394; SPARRE, *Fr.* 39, 105; vgl. dazu LIEBEN, *M.* 14, 753; FRANZEN, GREVE, *J. pr.* [2] 80, 368; mittels Mercuriacetats: LEYS, *Bl.* [3] 19, 472; vgl. indes COUTELLE, *J. pr.* [2] 73, 69; mittels Kaliumdichromats und Schwefelsäure: MACNAIR, *Fr.* 27, 398; FREYER, *Ch. Z.* 19, 1185; mittels Jodsäure: BÉHAL, *A. ch.* [7] 20, 415. Über Nachweis und Bestimmung von Ameisensäure im käuflichen Eisessig vgl.: OST, KLEIN, *Ch. Z.* 32, 815; PIKOS, *Ch. Z.* 32, 906. Über Bestimmung von Propionsäure und Buttersäure in Essigsäure vgl. MUSPRATT,

*C.* 1900 I, 1039. Bestimmung von Essigsäure neben Mono-, Di- und Trichloressigsäure: POOL, *C.* 1905 I, 1005. Bestimmung von Essigsäure in Thiocessigsäure: KLASON, CARLSON, *B.* 39, 742.

Bestimmung von Essigsäure in ihren Salzen. Um im Calciumacetat (Graukalk) die Gesamtmenge der vorhandenen Säuren festzustellen, destilliert man 5 g Substanz mit 50 ccm Wasser und 50 ccm salpetersäurefreier Phosphorsäure (spez. Gew.: 1,2) im Dampfstrom und titriert das Destillat mit n-Natronlauge (FRESENIUS, *Fr.* 5, 315; 14, 172), oder man fällt die Lösung mit n-Oxalsäure, titriert das Filtrat mit n-Natronlauge und bestimmt die überschüssige Oxalsäure des Filtrates durch Fällern mit Kalk (FRESENIUS, *Fr.* 13, 159). Wünscht man, was für die Technik meist nicht erforderlich ist, die Menge der homologen Säuren (Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure) kennen zu lernen, so muß man das überdestillierte Säuregemisch an Baryt binden und das Gemenge der Bariumsalze zur Trennung mit absolutem Alkohol behandeln (vgl. LUCK, *Fr.* 10, 184). Analyse des Natriumacetats: G. NEUMANN, *J. pr.* [2] 38, 91; ULLRICH, *Ch. Z.* 29, 1207.

Bestimmung von Acetylgruppen. Acetylverbindungen lassen sich durch Erhitzen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (66%ig bis 33%ig) verseifen. Man erwärmt 0,2 g bis 0,4 g Substanz mit 3 ccm 66%iger Schwefelsäure, verdünnt evtl. noch mit 3 ccm Wasser und erhitzt  $\frac{1}{2}$ –3 Stunden auf 100–120°. Nach erfolgter Verseifung läßt man erkalten, setzt zur Bindung der Schwefelsäure 20 ccm einer Lösung von primärem Natriumphosphat hinzu, welche im Liter 100 g Metaphosphorsäure und 450 g krystallisiertes sekundäres Natriumphosphat enthält, destilliert im Vakuum die gebildete Essigsäure ab und bestimmt sie durch Titration. Um sich von der völligen Verseifung zu überzeugen, prüft man durch nochmaliges Erhitzen mit Schwefelsäure, Versetzen mit Natriumphosphat und Destillation auf Essigsäure. Bei Verwendung schwefelhaltiger Substanzen muß man vor Zugabe der Schwefelsäure etwas Cadmiumsulfat, beim Vorliegen halogenhaltiger Verbindungen etwas Silbernitrat hinzusetzen (WENZEL, *M.* 18, 659).

Erleichtert wird die Verseifung durch Verwendung alkoholischer Schwefelsäure: Etwa 5 g Substanz werden mit 30 ccm Alkohol und 2 ccm Schwefelsäure destilliert. Man fügt 20 ccm frischen Alkohol hinzu, destilliert wieder und wiederholt das Verfahren noch 2 mal. Das Destillat wird in 20 ccm titrierter alkoholischer Kalilauge aufgefangen, und zur Verseifung von Essigester 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Dann titriert man das überschüssige Kali mit Schwefelsäure zurück (A. G. PERKIN, *Soc.* 87, 108).

Bestimmung von Acetylgruppen in organischen Verbindungen durch Zers. der letzteren mit Benzolsulfonsäure oder Naphthalinsulfonsäuren: SUDBOROUGH, THOMAS, *Soc.* 87, 1752.

0,5–0,7 g Substanz werden mit 5 g Ätznatron und ca. 50 ccm entwässertem Methylalkohol ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Man kühlt die Lösung ab, versetzt sie mit 50 ccm Phosphorsäurelösung (D: 1,104) und destilliert die abgespaltene Essigsäure mit Wasserdampf über. Man titriert sie mit  $n/10$ -Barytlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator (R. MEYER, HARTMANN, *B.* 38, 3957).

#### *Additionelle Verbindungen der Essigsäure.*

$(C_2H_4O_2)_2 + (HCl)_3$ . *B.* Aus Essigsäure und verflüssigter Chlorwasserstoffsäure (MC INTOSH, *Am. Soc.* 28, 589; vgl. HELL, MÜHLHAUSER, *B.* 12, 734). F: –53° (Mc I.). –  $(C_2H_4O_2 + Br_2)_4 + HCl$ . *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Brom in Eisessig oder durch Versetzen von mit HCl gesättigter Essigsäure mit Brom (HELL, MÜHLHAUSER, *B.* 12, 732). Morgenrote Nadeln oder Prismen. Sehr unbeständig. –  $(C_2H_4O_2)_2 + HBr$ . *B.* Beim Einleiten von HBr in Eisessig bis zur Sättigung (HELL, MÜHLHAUSER, *B.* 12, 734; TSCHITSCHIBABIN, *H.* 38, 1104; *C.* 1907 I, 798). Krystallinisch. F: 7–8° (Tsch.). –  $(C_2H_4O_2 + Br_2)_4 + HBr$ . *B.* Durch Eintragen von Brom in mit Bromwasserstoff gesättigte Essigsäure (HELL, MÜHLHAUSER, *B.* 11, 244; 12, 731). Aus Essigsäure und Brom bei Gegenwart geringer Mengen Schwefelkohlenstoff (HELL, MÜHLHAUSER, *B.* 10, 2102; 11, 242). Morgenrote strahlige Krystalle, von stechendem Geruch, die Augen zu Tränen reizend, äußerst hygroskopisch und zerfließlich. F: 39–40°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwerer in Schwefelkohlenstoff. Zerfällt bei der Destillation unter Bildung von Bromwasserstoff und Bromessigsäure. Wird durch Wasser zersetzt.

#### *Salze der Essigsäure (Acetate) und salzartige Verbindungen der Essigsäure mit Metallsalzen.*

Über Stärke der Essigsäure und Salzbildung vgl. S. 101 und 102.

Alle neutralen essigsauren Salze sind in Wasser löslich; schwer löslich sind in der Kälte das Quecksilberoxydul- und das Silbersalz.

Erhitzt man die Acetate der Schwermetalle mit Wasser auf höhere Temperatur, so zerfallen sie meist teilweise in Essigsäure und Metalloxyd (RIBAN, *C. r.* **93**, 1140). Verhalten von Acetaten beim Erhitzen mit absolutem Alkohol: KRAUT, *A.* **157**, 323.

Die Acetate absorbieren bei gewöhnlicher Temperatur bis zu 29% Schwefeldioxyd (Höchstes Farbw., D. R. P. 212902; *C.* **1909** II, 1095).

**Ammoniumacetate.**  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . *B.* Man löst neutrales Ammoniumacetat in heißem Eisessig und läßt auskristallisieren (REIK, *M.* **23**, 1048). Schmilzt bei 66–66,5° ohne Gasentwicklung. Läßt sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren und bei sehr niederen Drucken sublimieren. Ist ziemlich leicht löslich in Alkohol; durch Äther wird es aus dieser Lösung nicht unverändert ausgeschieden, vielmehr fällt hierbei fast ausschließlich neutrales Acetat. —  $\text{NH}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . *Darst.*: BERTHELOT, *Bl.* [2] **22**, 440; SMIT, *Bl.* [2] **24**, 539. Dicke Nadeln, äußerst löslich in Wasser (*B.*). *F.*: 112,5–114° (REIK, *M.* **23**, 1041). Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck entsteht Acetamid. Läßt sich auch im Vakuum nicht unzersetzt sublimieren und destillieren (REIK, *M.* **23**, 1040; vgl. KÜNDIG, *A.* **105**, 277). Spez. Gewicht der wäßrigen Lösung: HAGER, zitiert von GERLACH, *Fr.* **27**, 287. Diffusionsgeschwindigkeit: GRAHAM, *Ph. Ch.* **59**, 691. Hydrolyse des Ammoniumacetates in wäßriger Lösung: DEBBITS, *B.* **5**, 820; LEEDS, *Chem. N.* **29**, 256; *J.* **1874**, 100. Ammoniumacetatlösung nimmt ziemlich leicht Bleisulfat auf (vgl. NOYES, WITCOMB, *Am. Soc.* **27**, 747). —  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{NH}_3$ . *Tafeln.* *F.*: – 18° (TROOST, *C. r.* **94**, 791; *Bl.* [2] **38**, 184). —  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 6\text{NH}_3$ . *Tafeln.* *F.*: – 32° (TROOST, *C. r.* **94**, 791; *Bl.* [2] **38**, 184).

**Hydroxylaminsalz.**  $\text{HO}\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . *B.* Bei der Einw. von wasserfreier Essigsäure auf im Kältegemisch gekühltes freies Hydroxylamin (JONES, OESPER, *Am.* **42**, 518). Prismen (aus absol. Alkohol). *F.*: 87–88° (LOSSEN, *A. Spl.* **6**, 231). Sublimiert schnell beim Erhitzen auf 88–90°. Geht beim Erhitzen auf 90° im geschlossenen Rohr zum Teil in Acethydroxamsäure über (*J.*, *O.*).

**Hydrazinsalz.** *B.* Man dunstet eine absolut alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen Hydrazinhydrat und Essigsäure im Vakuum ein (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **35**, 3240). — *Nadeln.* Sehr leicht löslich in Wasser. Geht durch zweitägiges Kochen in Acethydrazid über.

**Lithiumacetate.**  $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . *F.*: 99° (LESCOEUR, *Bl.* [2] **24**, 517; *A. ch.* [6] **28**, 248). Eutektisches Gemisch mit Essigsäure: WASILEW, *C.* **1909** II, 1967. —  $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . *Tafeln* (LESCOEUR, *Bl.* [2] **24**, 517; *A. ch.* [6] **28**, 248). —  $\text{LiC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Enthält nach SCHABT'S (*J.* **1854**, 433)  $2\text{H}_2\text{O}$ , nach RAMMELSBERG (*Ann. d. Physik* **66**, 82)  $1\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische (SCH.) Krystalle. Zeigt Triboluminescenz (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 15, 51). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 104.

**Natriumacetate.** Untersuchung der festen Phasen, welche bei 30° im System  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  existieren: DUKELSKI, *Z. a. Ch.* **62**, 114. —  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . *B.* Beim Lösen von 1 Tln. geschmolzenem Natriumacetat in 6 Tln. Eisessig (LESCOEUR, *A. ch.* [6] **28**, 241; vgl. *L.* *Bl.* [2] **22**, 156; BERTHELOT, *A. ch.* [4] **30**, 528; VILLIERS, *Bl.* [2] **29**, 153). *Nadeln.* *F.*: ca. 80°; *D.*: 1,34 (LESCOEUR, *A. ch.* [6] **28**, 241). Eutektisches Gemisch mit Essigsäure: WASILEW, *C.* **1909** II, 1967. —  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . *B.* Beim Lösen von 33 Tln. krystallisiertem Natriumacetat in 15 Tln. Essigsäure (LESCOEUR, *A. ch.* [6] **28**, 241; VILLIERS, *C. r.* **84**, 757; **85**, 755; *Bl.* [2] **29**, 153; **30**, 175). Kubische (VILLIERS, *C. r.* **84**, 757; *Bl.* [2] **29**, 153; HAUSHOFER, *Z. Kr.* **4**, 572) Krystalle. —  $5\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (VILLIERS, *Bl.* [2] **29**, 153). —  $5\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 13\text{H}_2\text{O}$  (VILLIERS, *Bl.* [2] **29**, 154). —  $4\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  (VILLIERS, *Bl.* [2] **29**, 154). —  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (Wasserfreies neutrales Natriumacetat). *B.* Durch Entwässern des Trihydrates (*s. u.*) (REISCHAUER, *A.* **115**, 116). Durch Krystallisation aus der übersättigten Lösung des Trihydrates (GREEN, *C.* **1909** I, 837). Grobblättrige, krystallinische Masse. *F.*: 322–324° (unkorr.) (GREEN, *C.* **1909** I, 837), 319° (SCHAFFGOTSCH, *Ann. d. Physik* **102**, 295). *D.*: 1,5285 (SCHRÖDER, *B.* **14**, 1608; vgl. BOEDEKER, *J.* **1860**, 17). Dichte und Tropfenvolumen beim Schmelzpunkt: MOTYLEWSKI, *Z. a. Ch.* **38**, 416. Zeigt Triboluminescenz: TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 15. Magnetisierungskoeffizient: MESLIN, *C. r.* **140**, 782. Löst sich bei 9° in 2,5 Tln., bei 41° in 1,47 Tln. Wasser, bei 12° in 47 Tln. Alkohol von 98,4° (SCHTAVON, *G.* **32** II, 532). 100 g Wasser lösen bei 0° 119 g, bei 20° 123,5 g, bei 58° 138 g, bei 100° 170 g, bei 123° (Siedepunkt der gesättigten Lösung) 193 g wasserfreies Salz (GREEN, *C.* **1909** I, 837). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: PICKERING, *Soc.* **51**, 315. Zieht begierig Wasser an und wird daher vielfach als wasserentziehendes Mittel angewendet. Ein

Gemisch gleicher Teile Natriumacetat und Kalisalpeter explodiert heftig beim Erhitzen (VIOLETTE, *A. ch.* [4] 23, 306). —  $NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$  (Wasserhaltiges neutrales Natriumacetat, krystallisiertes Natriumacetat, Natriumacetat-Trihydrat). *Darst.* Zur technischen Darstellung neutralisiert man rektifizierte Essigsäure mit Soda. Bei der Verarbeitung von Holzessig gewinnt man ein rohes Salz („Rotsalz“), das unter Zusatz von Natronlauge aus Wasser umkrystallisiert wird (BAUER, *Ch. Z.* 29, 181). Eine andere Reinigungsmethode beruht auf der Eigenschaft des wasserfreien Salzes, unzersetzt zu schmelzen, während teerige Verunreinigungen hierbei zum großen Teil zerstört werden. Monokline Prismen (vgl. *Groth, Ch. Kr.*, Tl. III, S. 64). Erhitzt man wasserhaltiges Natriumacetat, so schmilzt es bei 58–59° (JEANNEL, *C. r.* 62, 834; ZETTNOW, *Ann. d. Physik* 142, 306) partiell durch Bildung einer Lösung in seinem Kristallwasser, während der ungelöste Teil aus wasserfreiem Salz besteht (MILLER, *C.* 1909 I, 836); bei 79° erfolgt völlige Lösung im Kristallwasser, und bei 120–123° gerät diese Lösung ins Sieden (J.; Z.). Läßt man die durch Schmelzen von Natriumacetat-Trihydrat erhaltene Lösung an der Luft erkalten, so erfolgt bei 58° Krystallisation in Prismen, wobei die Temp. während der Krystallisation konstant bleibt. Läßt man die Lösung vorsichtig in geschlossenem Gefäß erkalten, so erhält man leicht unterkühlte Lösungen, die selbst bei 0° noch flüssig bleiben, aber in Berührung mit einem Krystall von Natriumacetat unter beträchtlicher Erwärmung krystallisieren (vgl.: JEANNEL, *J.* 1866, 303; REISCHAUER, *A.* 115, 116; BÖTTGER, *J.* 1867, 390; BAUMHAUER, *J.* 1868, 41). D: 1,40 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17), 1,420 (BUIGNET, *J.* 1861, 15), 1,453 (SCHRÖDER, *B.* 14, 1608). Löslichkeit in Wasser: GREEN, *C.* 1909 I, 837; vgl. auch oben die Angaben beim wasserfreien Salz. Temperaturerniedrigung beim Lösen in Wasser: RÜDORFF, *B.* 2, 69; *J.* 1869, 57; THOMSEN, *B.* 6, 712. Wärmetönung beim Lösen in Wasser verschiedener Temperatur: PICKERING, *Soc.* 51, 316. Volumänderung beim Lösen: FAVRE, VALSON, *C. r.* 79, 974. Löslichkeit in Alkohol verschiedener Stärke: GERARDIN, *A. ch.* [4] 5, 158. Über physikalische Eigenschaften des Natriumacetats vgl. ferner JEANNEL, *J.* 1866, 303. Prüfung von Natriumacetat auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 343. — Eigenschaften der Lösungen von neutralem Natriumacetat. Gefrierpunkt der wäßrigen Lösungen: RÜ., *Ann. d. Physik* 145, 616. Siedepunkt der wäßrigen Lösungen: LEGRAND, *A.* 17, 36; GERLACH, *Fr.* 26, 455. Dampfdruck der wäßrigen Lösungen: LESCOEUR, *Bl.* [2] 47, 155. Spez. Gewicht der wäßrigen Lösungen bei 17,5°/4°: FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 297; GERLACH, *Fr.* 27, 288. Diffusionsgeschwindigkeit von Natriumacetat in wäßriger Lösung: GRAHAM, *Ph. Ch.* 59, 691. Elektrisches Leitungsvermögen in wäßriger Lösung: KOHLRAUSCH, *Ann. d. Physik* [N. F.] 6, 40, 150; OSTWALD, *Ph. Ch.* I, 99. Einfluß der Temperatur auf die elektrolytische Dissoziation in wäßriger Lösung: JONES, WEST, *Am.* 34, 379. Äquivalente Ionenleitfähigkeit und Temperatur: JOHNSTON, *Am. Soc.* 31, 1010. Endleitfähigkeit in verdünntem Alkohol bei 18°: DUROI, RAPPEPORT, *C.* 1908 II, 1560. — Verbindung von Natriumacetat mit Chloral.  $NaC_2H_3O_2 + CCl_3 \cdot CHO$ . B. Beim Mischen äquimolekularer Mengen der Bestandteile (REBUFFAT, *G.* 17, 406). Mikrokrystallinisch. Unlöslich in Chloral. Löst sich in Wasser unter Zersetzung. Alkohol bewirkt Spaltung unter Bildung von Chloralalkoholat. — Doppelsalze von Natriumacetat und Natriumformiat.  $(NaC_2H_3O_2 + 2C_2H_4O_2) + (NaCHO_2 + 2CH_3O_2)$  (LESCOEUR, *Bl.* [2] 23, 260). —  $NaC_2H_3O_2 + NaCHO_2 + 2H_2O$ . Monoklin prismatische (SCHWEBEL, *Z. Kr.* 6, 75) Krystalle (FITZ, *B.* 13, 1315). — Doppelsalz von Natriumsuperoxydacetat und Natriumacetat  $NaOC_2H_3O_2 + NaC_2H_3O_2 + H_2O$ . B. Bei Behandlung von Natriumsuperoxyd mit Alkohol und Eisessig unter Kühlung (TAFEL, *B.* 27, 819, 823). Krystallblätter, in kaltem Wasser mit neutraler Reaktion löslich. Entwickelt bei gelindem Erwärmen Sauerstoff.

**K** Kaliumacetate,  $KC_2H_3O_2 + 2C_2H_4O_2$ . B. Krystallisiert aus einer warm bereiteten Lösung von 5 Tln. neutralem Kaliumacetat in 8 Tln. Eisessig aus (LESCOEUR, *Bl.* [2] 22, 156; *A. ch.* [6] 23, 246). Zerfließliche Blättchen. F: 112°. D: 1,47. Zersetzt sich bei 170°. Eutektisches Gemisch mit Essigsäure: WASILJEW, *C.* 1909 II, 1967. —  $KC_2H_3O_2 + C_2H_4O_2$ . B. Aus neutralem Kaliumacetat durch Abdampfen mit Essigsäure (MELSENS, *A.* 52, 274). Hygroskopische Prismen. F: 148°. Kommt bei 200° ins Kochen und zerfällt dabei in neutrales Acetat und Essigsäure. —  $KC_2H_3O_2$ . *Darst.* Durch Neutralisieren von Essigsäure mit Kaliumcarbonat oder durch Fällen von Bleizuckerlösung mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat (vgl. *Gmel.-Kraut*, Bd. II, Abt. 1, S. 166). Zerfließliche blättrige Krystallmasse oder wasserhelle Säulen, schwer krystallisierbar (*Gm.* I, 630). F: 292° (SCHAFFGOTSCH, *Ann. d. Physik* 102, 295). Dichte und Tropfenvolumen beim Schmelzpunkt: MOTYLEWSKI, *Z. a. Ch.* 38, 416. Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 15). Löst sich in 3 Tln. kaltem und in 2 Tln. heißem absolutem Alkohol (DESTOUCHES, nach 3. Aufl. dieses Handbuchs, Bd. I, S. 402). Löslich in 0,531 Tln. Wasser bei 2°, in 0,437 Tln. bei 13,9°, in 0,203 Tln. bei 62° (OSANN, nach 3. Aufl. dieses Handbuchs). Eine siedend gesättigte Lösung enthält auf 1 Tl. Salz 0,125 Tle. Wasser (BERZELIUS, nach 3. Aufl. dieses Handbuchs). Siedepunkt der kochend gesättigten Lösung: 169°

(BERZELIUS). Siedepunkt der wäßrigen Lösungen verschiedener Konzentration: LEGRAND, *A.* 17, 37; GERLACH, *Fr.* 26, 456. Spez. Gewicht der wäßrigen Lösungen: GERLACH, *Fr.* 27, 288; ZECCHINI, *G.* 35 II, 77; HEYDWEILLER, *Ann. d. Physik* [4] 30, 884. Brechungs-exponenten wäßriger Lösungen verschiedener Konzentration: ZECCHINI, *G.* 35 II, 77. Dampfdruck der wäßrigen Lösung: BABO, *J.* 1847/48, 94. Diffusionsgeschwindigkeit des Kaliumacetats in wäßriger Lösung: GRAHAM, *Ph. Ch.* 59, 691. Elektrisches Leitvermögen wäßriger Lösungen: KOHLRAUSCH, *Ann. d. Physik* [N. F.] 6, 39, 150; OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 102; HEYDWEILLER, *Ann. d. Physik* [4] 30, 884. Verhalten bei der Elektrolyse siehe bei Essigsäure, S. 103. Einwirkung von Kalium auf geschmolzenes Kaliumacetat: BERL, *B.* 37, 328. Prüfung des offiziellen Liquor Kalii acetici s. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 319.

Rubidiumacetat  $\text{RbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Blättchen (GRANDEAU, *A. ch.* [3] 67, 234).

Rb

Cuproacetat  $\text{CuC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Cupriacetat  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  *Cu* auf ca.  $230^\circ$  (ANGEL, HARCOURT, *Soc.* 81, 1398). *Darst.*: Man versetzt eine heiße Lösung von ammoniakalischem Cupriacetat, die einen großen Überschuß von Ammonacetat enthält, tropfenweise bis zur Entfärbung mit einer Lösung von schwefelsaurem Hydroxylamin und säuert sofort stark mit Essigsäure an (PÉCHARD, *C. r.* 136, 505). In eine bei Siedehitze gesättigte Lösung von Cupriacetat in wäßriger Essigsäure von 65% leitet man einen schnellen Strom  $\text{SO}_2$  bis kurz nach dem Erscheinen eines kristallinischen Niederschlags (RAMBERG, *Ph. Ch.* 69, 517). Weiße Nadeln (P.) oder Tafeln (R.). Zersetzt sich rasch an der Luft (P.; R.). Wird durch Wasser partiell in Kupferoxydul und Essigsäure zerlegt (P.).

Cupriacetate.  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Grüne Krystallkörner (VILLIERS, *C. r.* 85, 1236; *Bl.* [2] 30, 177). —  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Neutrales Kupferacetat, krystallisierter Grünspan). *Darst.* Durch Lösen von basischem Grünspan oder basischem Kupfercarbonat in Essigsäure, durch Umsetzung von Kupfersulfat mit Calciumacetat, durch Lösen von Kupferdrehspänen in Essigsäure bei Luftzutritt (vgl. S. MIERZINSKI, Die Industrie der Essigsäure und der essigsauren Salze [Leipzig 1905]). Dunkelblaugrüne, monoklin prismatische (SCHABUS, *J.* 1854, 434; BROOKE; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 66) Krystalle. Verliert sein Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, wohl aber allmählich bei  $100-105^\circ$ , wobei partielle Zers. stattfindet (FÖRSTER, *B.* 25, 3419). Das wasserhaltige Salz zeigt D: 1,882, das entwässerte (teilweise zersetzte): 1,939 bis 1,920 (SCHRÖDER, *B.* 14, 1609). Löslich in 14 Tln. kochendem Alkohol (WENZEL, nach 3. Aufl. dieses Handbuchs, Bd. I, S. 406). Löslich in 13,4 Tln. kaltem Wasser, in 5 Tln. kochendem Wasser (GEHLEN, nach 3. Aufl. dieses Handbuchs, Bd. I, S. 406). Lösungswärme: THOMSEN, *B.* 6, 712; BERTHELOT, *C. r.* 77, 26. Spektrophotometrische Untersuchung der wäßrigen Lösung: VAILLANT, *A. ch.* [7] 28, 251. Abhängigkeit der Farbe von der Konzentration der wäßrigen Lösung: SIDGWICK, TIZARD, *Soc.* 93, 191. Elektromotorische Verdünnungskonstante: MIESLER, *M.* 8, 194. Elektrische Leitfähigkeit: G. JÄGER, *M.* 8, 722; VAN'T HOFF, *Proceedings of the Royal Society of London* 57, 135; LEY, *B.* 42, 370. Beim Erhitzen von Kupferacetat auf ca.  $230^\circ$  entstehen Kohlendioxyd und Kohlenoxyd im Verhältnis von 4 : 1, ferner Wasser, Essigsäure, eine Spur Aceton und in Krystallen sublimierendes Cuproacetat; der Destillationsrückstand besteht aus Kupfer, Kupferoxydul, Kupferoxyd und einem kohlenstoffähnlichen Körper, welcher annähernd der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_4$  entspricht (ANGEL, HARCOURT, *Soc.* 81, 1385; vgl. ROUX, *A.* 60, 316). Die wäßrige Lösung des Kupferacetats verliert beim Kochen Essigsäure unter Abscheidung basischer Salze (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [2] 37, 335; ROUX, *A.* 60, 317). Aus der Lösung wird durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  Cuprosulfid gefällt (PÉAN DE SAINT GILLES, *C. r.* 36, 1086; PARKMANN, *J.* 1861, 312; RAMBERG, *Ph. Ch.* 69, 517). —  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Man löst krystallisierten oder basischen Grünspan bei  $60^\circ$  in mit Essigsäure angesäuertem Wasser und läßt erkalten (WÖHLER, *A.* 17, 137). Blaue rhombische Krystalle (vgl. *Groth, Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 71). —  $2\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $2\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{CuO} + 6\text{H}_2\text{O}$ . *Darst.* Durch Behandeln von blauem Grünspan mit kaltem Wasser und Verdunsten der Lösung oder durch Versetzen einer kochenden Lösung von neutralem Kupferacetat mit Ammoniak, solange der Niederschlag sich noch löst (BERZELIUS, *Ann. d. Physik* 2, 242). Bläuliche Schuppen oder bläuliches Pulver. Nach BERZELIUS (*Ann. d. Physik* 2, 248) bildet  $2\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{CuO}$  den Hauptbestandteil des „grünen Grünspans“ (vgl. *Gmel.-Kraut*, Bd. V, *Tl.* 1, S. 1000). —  $\text{HO} \cdot \text{CuC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{CuO} + 6\text{H}_2\text{O}$  (Einfach basisches Kupferacetat, blauer oder französischer Grünspan). *Darst.* Wird im großen dargestellt durch Schichtung von Kupferplatten mit in Essiggärung übergegangenem Weinstretern (CHAPTAL; vgl. *Gmel.-Kraut*, Bd. V, Abt. 1, S. 999). Blaue Schuppen und Nadeln (B., *Ann. d. Physik* 2, 250). Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser in neutrales und basisches Salz (B.). —  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CuC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (Methyläther des basischen Kupferacetates). *B.*

Durch Kochen von trockenem Kupferacetat mit der 20-fachen Menge absol. Methylalkohols (W. WISLICENUS, STOEBER, *B.* 35, 543). Mikroskopische, blaue, vierseitige Täfelchen. Zersetzt sich oberhalb 170°. Schwer löslich. —  $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2CuO + 1\frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Beim Behandeln von blauem Grünspan mit kaltem Wasser oder beim Versetzen der kochenden Lösung des neutralen Kupferacetats mit Ammoniak (BERZELIUS, *Ann. d. Physik* 2, 244). Hellblaue Schuppen oder schmutzgrüner Niederschlag. —  $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2CuO + 2H_2O$ . *B.* Beim Kochen von Cupriacetat mit Wasser oder Alkohol (ROUX, *A.* 60, 317). Blaue Nadeln. Wird bei 160° wasserfrei.

Cupriacetat-Cupriarsenit, Schweinfurter Grün.  $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 3CuAs_2O_4$ . Zur Zusammensetzung vgl.: AVERY, *Am. Soc.* 28, 1159. Hat die Koordinationsformel  $[Cu(\overset{AsO_2}{\underset{AsO_2}{O_2}}Cu)]_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (WERNER, *B.* 40, 4447). *Darst.* Man fällt eine heiße Lösung von Natriumarsenit mit Kupfersulfatlösung und versetzt dann mit verdünnter Essigsäure (WICKOP und G. COHN in F. ULLMANN, *Enzyklopädie der technischen Chemie*, Bd. I [Berlin-Wien 1914], S. 574. Veraltete Darstellung: BRACONNOT, *A. ch.* [2] 21, 53; EHRMANN, *A.* 12, 92. Grünes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser. Alkalilaugen scheiden Kupferoxydhydrat ab, welches beim Kochen in Oxyd und dann in Kupferoxydul übergeht, indem gleichzeitig die arsenige Säure zu Arsensäure oxydiert wird (EHRMANN, *A.* 12, 94). Findet Verwendung als Anstrichfarbe.

Cupri-Ammonium-Acetate und Cupriacetat-Ammoniak u. dgl.  $2[CuCu_2H_3O_2 + 2NH_3] + 3NH_4C_2H_3O_2 + 7H_2O$ . *B.* Durch Lösen von Kupferchlorid in starkem, überschüssigem, konz. Ammoniak und Neutralisieren mit Essigsäure (RICHARDS, SHAW, *Am.* 15, 646). Glänzende blaue Krystalle. Löst sich unzersetzt in wenig Wasser, wird aber durch viel Wasser zersetzt. —  $2Cu(C_2H_3O_2)_2 + NH_4C_2H_3O_2 + H_2O$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine Mischung von 4 g Kupferacetat, 6 g Eisessig und 20 ccm Alkohol, bis die grüne Farbe gerade in blau umgeschlagen ist (RICHARDS, OENSLAGER, *Am.* 17, 304). Bläulich-grüne Kryställchen. Luftbeständig. Löslich in Wasser ohne Zers. —  $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2NH_3$ . *Darst.* Man sättigt 150 ccm 95%igen Alkohol bei Zimmertemp. mit Ammoniak, fügt 20 g Kupferacetat hinzu, leitet noch 10 Minuten Ammoniak ein und läßt das Filtrat ca. 15 Stunden an der Luft stehen (HORN, *Am.* 39, 206). Krystallisiert aus starkem Alkohol wasserfrei in violetten Prismen (FÖRSTER, *B.* 25, 3418; RICHARDS, OENSLAGER, *Am.* 17, 305), aus Wasser in reinblauen Nadeln mit  $2\frac{1}{2}H_2O$ , die im Vakuum über Schwefelsäure das Wasser verlieren und violett werden (FÖRSTER, *B.* 25, 3418). Das Hydrat löst sich in ganz wenig Wasser mit tieflaue Farbe. Überschuß von Wasser zersetzt es unter Abscheidung basischer Kupferacetate (F.). Krystallographisches: FRIEDEL, *A.* 123, 43; vgl. dazu FÖRSTER, *B.* 25, 3418. Verliert beim Liegen an der Luft allmählich das Ammoniak. —  $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 4NH_3$ . *B.* Aus  $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2NH_3$  und flüssigem  $NH_3$  (HORN, *Am.* 39, 207; vgl. FÖRSTER, *B.* 25, 3419). Verliert beim Überleiten von trockener Luft alles  $NH_3$ . Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt (F.). —  $CuCl_2 + 2NH_4C_2H_3O_2$ . *B.* Beim Verdunsten der Lösung eines Gemisches äquivalenter Mengen Kupferchlorid und Ammoniumacetat (RICHARDS, SHAW, *Am.* 15, 650). Grüne Würfel. Löslich in Wasser. —  $1CuC_2H_3O_2 + 7Cu(C_2H_3O_2)_2 + 16NH_3$  (RICHARDS, OENSLAGER, *Am.* 17, 301). Schwarze hexagonale Krystalle. —  $BrCuC_2H_3O_2 + 2NH_3$ . *Darst.* Man schüttelt 5 g  $CuBr_2$  mit 10 ccm Alkohol und 10 ccm gesättigtem Ammoniak, löst das blaue Ammoniumcupribromid sofort in 60 bis 70 ccm Alkohol und 16 ccm konz. Essigsäure, läßt abkühlen und langsam verdunsten (RICHARDS, *B.* 25, 1492; R., SHAW, *Am.* 15, 643). Große tieflaue Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol. Wird von Wasser in  $NH_4Br$ ,  $NH_4C_2H_3O_2$  und  $Cu(OH)_2$  zersetzt. —  $ClCuC_2H_3O_2 + 3NH_3 + H_2O$ . *B.* Durch Zusammenwirken von Kupferchlorid, Essigsäure, überschüssigem  $NH_3$  und Alkohol (RICHARDS, SHAW, *Am.* 15, 645). Blaue Schuppen. Wird durch Wasser zersetzt. —  $BrCuC_2H_3O_2 + 3NH_3 + H_2O$ . *B.* Man schüttelt 2,5 g  $CuBr_2$  mit 13 ccm Eisessig und 25 ccm Alkohol, leitet trocknes Ammoniak im Überschuß ein und läßt erkalten (RICHARDS, WHITTRIDGE, *Am.* 17, 147). Glänzende blaue Krystalle. Sehr wenig löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. —  $1CuC_2H_3O_2 + 3NH_3$ . *Darst.* Man versetzt die Lösung von 12 g Kupferacetat in 50 ccm Ammoniak (D: 0,9) mit 30 ccm Essigsäure (von 57%), 6 g Ammoniumjodid und 50 ccm Alkohol und erhitzt auf dem Wasserbade (RICHARDS, OENSLAGER, *Am.* 17, 298). Tieflaue glänzende Prismen.

Cuprikaliumacetat  $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 4KC_2H_3O_2 + 12H_2O$ . Blaue tetragonale Krystalle (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 503).

**Ag** Silberacetat  $AgC_2H_3O_2$ . Nadeln (aus kochendem Wasser). D: 3,1281 (REDTENBACHER, LIEBIG, *A.* 38, 138), 3,222 bis 3,259 (SCHRÖDER, *B.* 14, 1608). 100 Tle. Wasser lösen bei t° 0,7307 + 0,0150139 · (t - 0,6) + 0,022736 · (t - 0,6)² + 0,090101 · (t - 0,6)³ Tle., also bei 10° 0,8745 Tle., bei 20° 1,0371 Tle., bei 30° 1,2146 Tle., bei 50° 1,6365 Tle., bei 80° 2,5171 Tle. (RAUPENSTRAUCH, *M.* 6, 585, 586). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 1,0351, bei 25° 1,1224, bei 30° 1,2132 Tle. (GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 25, 93). Molekulare Lösungswärme:

—4613 Cal. (GOLDSCHMIDT, *M.* 25, 97; vgl. BERTHELOT, *C. r.* 77, 26). Hydrolyse in wäßriger Lösung: DEBBITS, *B.* 5, 821. Elektromotorische Verdünnungskonstante: MIESLER, *M.* 8, 193. Überführungszahl und elektrisches Leitungsvermögen: LÖB, NERNST, *Ph. Ch.* 2, 957. Löslichkeit in konz. Salpetersäure: HILL, SIMMONS, *Am. Soc.* 31, 824; *Ph. Ch.* 67, 596. —  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{NH}_3$ . *B.* Durch Behandlung von Silberacetat mit trockenem Ammoniak (REYCHLER, *B.* 17, 47). Weiße Substanz. In Wasser leicht löslich. Verliert an der Luft Ammoniak. Acetaldehyd regeneriert Silberacetat.

**Berylliumacetate.**  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . *B.* Durch Erhitzen des basischen Acetats mit der gleichen Menge Eisessig und dem 5–6fachen Gewicht Essigsäureanhydrid auf  $140^\circ$  im geschlossenen Rohr (STEINMETZ, *Z. a. Ch.* 54, 219). Doppeltbrechende Blättchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Essigsäure usw. Schmilzt oberhalb  $300^\circ$  unter Zers. —  $\text{Be}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$ . *B.* Durch Behandlung von basischem Berylliumcarbonat mit Eisessig (STEINMETZ, *Z. a. Ch.* 54, 218). Optisch isotrope Oktaeder (aus organischen Lösungsmitteln); bei der Sublimation doppeltbrechende Prismen und Blättchen, die beim Aufbewahren in die Oktaeder übergehen (St.). *F.*:  $283-284^\circ$ . Siedet bei  $330-331^\circ$  unzersetzt; Dampfdichte: 13,9 (URBAIN, LACOMBE, *C. r.* 133, 875; *L.*, *C. r.* 134, 773; PARSONS, *Am. Soc.* 26, 738). Verflüchtigt sich unter 19 mm Druck ohne zu schmelzen (*L.*, *C. r.* 134, 773). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform; fast unlöslich in Wasser (*L.*, *C. r.* 134, 773; *P.*, *Am. Soc.* 26, 738; *Z. a. Ch.* 40, 419).

**Magnesiumsalze.**  $\text{MgBr}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . *B.* Durch Einw. von Essigsäure auf das Ätherat  $\text{MgBr}_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 II, 1482; 1907 I, 1733; *Z. a. Ch.* 54, 92). Weiße, momentan zerfließliche Krystalle des triklinen Systems. *F.*:  $112^\circ$ . Verdrängung der Essigsäure durch andere organische Körper: *M.*, *C.* 1908 I, 1039; *Z. a. Ch.* 62, 47. —  $\text{MgI}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Weiße, zerfließliche, sechseckige Tafeln (*M.*, *C.* 1906 II, 1482; 1907 I, 1733; *Z. a. Ch.* 54, 93). *F.*:  $142^\circ$ . —  $2\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (COLSON, *C. r.* 137, 1062; *Bl.* [3] 31, 430). —  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Monoklin prismatische (vgl. Groth, *Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 69) Krystalle (v. HAUSER, *J.* 1855, 501). *D.*: 1,454, für das entwässerte Salz: 1,420 (SCHRÖDER, *B.* 14, 1610). Lichtbrechungsvermögen der wäßr. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 356. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 531. — Basisches Magnesiumacetat. *B.* Durch Erwärmen einer Lösung von Magnesiumacetat mit Magnesiumoxyd (KUBEL, *B.* 15, 685). Reagiert alkalisch. Wirkt antiseptisch und desodorisierend („Sinodor“). —  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (WEIGAND, *Z. Ang.* 19, 140).

**Calciumsalze.**  $\text{CaCl}_2 + 4\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . *B.* Durch Auflösen von wasserfreiem Calciumchlorid in trockener Essigsäure (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 II, 1716; 1907 I, 329; *Z. a. Ch.* 54, 95). Anscheinend Rhomboeder. *F.*:  $73^\circ$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Krystallkörner (COLSON, *C. r.* 137, 1062). —  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (VILLIERS, *C. r.* 85, 756; *Bl.* [2] 30, 175). — Neutrales Calciumacetat  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  bezw.  $+ 2\text{H}_2\text{O}$ . *Darst.* Holzessig wird mit Kreide in der Hitze neutralisiert („Graukalk“) (RUDNEW, WIENZKOWSKY, *J.* 1887, 2588). Das analog aus Gärungessig erhaltene Produkt wird „Weißkalk“ genannt (vgl. KLAR in ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1917], S. 3). Krystallisiert aus kalter wäßriger Lösung mit  $2\text{H}_2\text{O}$ ; beim Stehen geht 1 Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  verloren. In Berührung mit gesättigter Lösung geht das Dihydrat bei  $84^\circ$  in das Monohydrat über (LUMSDEN, *Soc.* 81, 355). 100 g Wasser lösen von wasserfreiem Salz bei  $0^\circ$  37,40 g, bei  $10^\circ$  35,98 g, bei  $20^\circ$  34,73 g, bei  $30^\circ$  33,82 g, bei  $50^\circ$  32,22 g, bei  $84^\circ$  33,80 g, bei  $100^\circ$  29,65 g (LUMSDEN). 100 Tle. Wasser lösen bei  $t^\circ$  von wasserfreiem Salz  $37,8512 - (t-1) \cdot 0,2575 + (t-1)^2 \cdot 0,0058845 - (t-1)^3 \cdot 0,0475576$  Tle. (KRASNICIKI, *M.* 8, 600). Spezifisches Gewicht der wäßrigen Lösung bei  $17,5^\circ$ : FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 296; vgl. HAGER, *Fr.* 27, 289. Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung: MAC GREGORY, *Ann. d. Physik* [N. F.] 51, 132. Unlöslich in Alkohol (LADE, *J.* 1860, 309; vgl. VOGEL, *J.* 1860, 309). Verhalten beim Erhitzen mit Quecksilbercyanid: NACHBAUR, *A.* 110, 303. Der Graukalk dient zur Darstellung von Essigsäure und Aceton. —  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Durch Lösen von  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  in 30%iger Essigsäure bei  $50^\circ$  (MAQUENNE, *C. r.* 108, 1303; *A. ch.* [6] 18, 564; DIVERS, *Soc.* 75, 118). Nadeln. —  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{CaCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{ClCaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Durch Lösen von feingepulvertem geschmolzenem  $\text{CaCl}_2$  in heißem Eisessig (BENRATH, *J. pr.* [2] 72, 235). Weißes, stark hygroskopisches Krystallpulver. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in kaltem Eisessig, unlöslich in Äther. —  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{CaCl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{ClCaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Beim Verdunsten der wäßrigen Lösung von äquimolekularen Mengen der Bestandteile (FRITZSCH, *Ann. d. Physik* 28, 123). Monokline (HANDL, *J.* 1861, 438) Krystalle. Luftbeständig. —  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . *Darst.*

Durch Lösen von 25 g Kupferacetat und 66 g Calciumacetat (welches 6% Wasser enthält) in 350 ccm mäßig warmem Wasser (RÜDORFF, *B.* 21, 280). Man neutralisiert 50 ccm Eisessig, der mit 150 ccm Wasser verdünnt ist, mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd, und ebenso 150 ccm derselben Essigsäure nach dem Verdünnen mit Wasser mit Calciumcarbonat und vermischte die Lösungen (RÜDORFF, *B.* 21, 281). Dunkelblaue tetragonale (SCHABUS, *J.* 1850, 393; vgl. *Groth, Ch. Kr.*; *Tl.* III, S. 77) Krystalle. D: 1,4206 (SCH.). Zerfällt bei 76,2–78° in seine Komponenten (REICHER, *Ph. Ch.* 1, 226; vgl. SPRING, VAN'T HOFF, *Ph. Ch.* 1, 227). —  $Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2 Au(C_2H_3O_2)_3 + 2 H_2O$ . Krystalle (WEIGAND, *Z. Ang.* 19, 140).

**Sr** Strontiumacetate.  $Sr(C_2H_3O_2)_2 + C_2H_4O_2 + 2 H_2O$  (VILLIERS, *C. r.* 85, 1234; *Bl.* [2] 30, 176). —  $4 Sr(C_2H_3O_2)_2 + 6 C_2H_4O_2 + 3 H_2O$  (V., *C. r.* 85, 1235; *Bl.* [2] 30, 176). —  $3 Sr(C_2H_3O_2)_2 + 4 C_2H_4O_2 + 2 H_2O$  (V., *C. r.* 85, 1234; *Bl.* [2] 30, 176). —  $3 Sr(C_2H_3O_2)_2 + 4 C_2H_4O_2 + 6 H_2O$  (V., *C. r.* 85, 1234; *Bl.* [2] 30, 176). —  $Sr(C_2H_3O_2)_2$ . Krystallisiert bei 15° mit  $\frac{1}{2}H_2O$ , bei großer Kälte mit  $4H_2O$  in monoklinen (BROOKE; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 71) Prismen (MITSCHERLICH; vgl. *Gmel.-Kraut*, Bd. II, *Tl.* 2, S. 179). D (wasserfrei): 2,099 (SCHRÖDER, *B.* 14, 1609). Leitfähigkeit: MAC GREGORY, *Ann. d. Physik* [N. F.] 51, 131. —  $Sr(C_2H_3O_2)_2 + Sr(NO_3)_2 + 2 C_2H_4O_2 + 3 H_2O$ . Nadeln (MAQUENNE, *C. r.* 108, 1303; *A. ch.* [6] 18, 568). —  $Sr(C_2H_3O_2)_2 + Sr(NO_3)_2 + 3 H_2O$  oder  $2O_2N \cdot O \cdot SrC_2H_3O_2 + 3 H_2O$ . Asymmetrische (ZEPHAROVICH, *J.* 1860, 309; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 73) Krystalle (v. HAUSER, *J. pr.* [1] 74, 432). —  $Sr(C_2H_3O_2)_2 + 2 Au(C_2H_3O_2)_3 + 2 H_2O$ . Krystalle (WEIGAND, *Z. Ang.* 19, 140).

**Ba** Bariumacetate.  $Ba(C_2H_3O_2)_2 + 2 C_2H_4O_2 + 2 H_2O$  (?) (VILLIERS, *C. r.* 85, 1236; *Bl.* [2] 30, 177). —  $Ba(C_2H_3O_2)_2 + C_2H_4O_2 + 2 H_2O$  (V., *C. r.* 85, 1235; *Bl.* [2] 30, 177). —  $Ba(C_2H_3O_2)_2$ . D: 2,468 (SCHRÖDER, *B.* 14, 1608). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: BERTHELOT, *C. r.* 77, 26. 100 g absol. Alkohol lösen 0,0385 g Salz (HABERLAND, *Fr.* 38, 221). —  $Ba(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ . Krystallisiert bei 15–20° (HOLZMANN, *Ar.* 236, 412) in triklin pinakoidalen (SHADWELL, *Z. Kr.* 5, 312) Prismen (FITZ, *B.* 13, 1316). D: 2,19 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). —  $Ba(C_2H_3O_2)_2 + 3 H_2O$ . Krystallisiert bei ca. 10° (HOLZMANN, *Ar.* 236, 412) in monoklin prismatischen (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 90, 25; BROOKE; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 67) Formen. D: 2,021 (SCHRÖDER, *B.* 14, 1608). Lösungswärme: THOMSEN, *B.* 6, 712; BE., *C. r.* 77, 26. In Berührung mit der gesättigten Lösung geht bei 24,7° das Trihydrat in das Monohydrat, dieses bei 41° in wasserfreies Salz über (WALKER, *Fyffe, Soc.* 83, 173). 100 Tle. Wasser lösen bei 0,3° 58,8 Tle.  $Ba(C_2H_3O_2)_2$ , bei 7,9° 61,6 Tle., bei 17,5° 69,2 Tle., bei 21,6° 72,8 Tle., bei 30,6° 75,1 Tle., bei 40,5° 79 Tle., bei 63° 74,6 Tle., bei 99,2° 74,8 Tle. (W., F., *Soc.* 83, 173, 179). Dichte der wäßrigen Lösung verschiedener Konzentration: FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 298. Lichtbrechungsvermögen in wäßr. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 346, 350. Leitfähigkeit: LEY, *B.* 42, 369; vgl. MAC GREGORY, *Ann. d. Physik* 51, 128. Leitfähigkeit und Ionisation, abhängig von Temperatur, Verdünnung und Hydrolyse: JONES, JACOBSON, *Am.* 40, 383. Hydrolyse in wäßriger Lösung: DEBBITS, *J.* 1872, 28. —  $ClBaC_2H_3O_2 + C_2H_4O_2$ . B. Man löst 6 g Bariumcarbonat in 100 ccm Essigsäure, setzt 5 g Essigsäureanhydrid zu und sättigt die Lösung bei 12° mit Chlor, oder man sättigt eine Lösung von Bariumacetat in Essigsäure in der Kälte mit Chlor (COLSON, *C. r.* 137, 660; *Bl.* [3] 31, 427). Krystalle. Fast unlöslich in Essigsäure, löslich in Wasser. Verhält sich in wäßriger Lösung wie ein Gemisch von  $BaCl_2$ , Bariumacetat und Essigsäure. — Doppelsalz von Bariumacetat und Bariumhyponitrit (Bariumacetohypazotit)  $Ba(C_2H_3O_2)_2 + Ba(NO_3)_2 + 2C_2H_4O_2 + 3H_2O$  (MAQUENNE, *C. r.* 108, 1306; *A. ch.* [6] 18, 569). —  $Ba(C_2H_3O_2)_2 + Ba(NO_3)_2 + 8H_2O$  oder  $O_2N \cdot O \cdot BaC_2H_3O_2 + 4H_2O$ . Prismen (LUCIUS, *A.* 103, 113). —  $Ba(C_2H_3O_2)_2 + 2 Au(C_2H_3O_2)_3$ . Krystalle. Löslich in Wasser. Zersetzt sich bei längerem Stehen der wäßrigen Lösung (WEIGAND, *Z. Ang.* 19, 140).

**Zn** Zinkacetate.  $Zn(C_2H_3O_2)_2$ . B. Durch Sublimation des wasserhaltigen Salzes namentlich bei vermindertem Drucke (FRANCHIMONT, *B.* 12, 11). Das wasserfreie Salz läßt sich in Krystallen erhalten, wenn man bei 150° entwässertes Salz mit 8–10 Tln. Eisessig 1 Stunde lang kocht (PETER, DE ROCHEFONTAINE, *Bl.* [2] 42, 574). F: 241–242° (FR., *B.* 12, 13). D: 1,840 (SCHRÖDER, *B.* 14, 1610). Verhalten in der Hitze: VÖLCKEL, *A.* 34, 220. —  $Zn(C_2H_3O_2)_2 + 2 H_2O$ . Zum Krystallwassergehalt vgl.: FR., *B.* 12, 12; LEY, *Ph. Ch.* 30, 243 Anm. Monoklin prismatische (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 90, 27; BROOKE; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 68) Krystalle. F: 235–237° (FR., *B.* 12, 13). D: 1,718 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17), 1,735 (SCH., *B.* 14, 1610). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (RAMMELSBERG; vgl. *Gmel.-Kraut*, Bd. IV, *Tl.* 1, S. 72). Volumänderung beim Lösen in Wasser: FAYRE, VALSON, *J.* 1874, 95. Lichtbrechung der wäßrigen Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 346, 350. Elektromotorische Verdünnungskonstante: MOSER; vgl. MIESLER, *M.* 8, 195.

Leitfähigkeit: LEY, *B.* 42, 369. Die 5%ige wäßrige Lösung zerfällt beim Erhitzen auf 175° vollständig in Essigsäure und Zinkoxyd (RIBAN, *C. r.* 93, 1140). Aus der wäßrigen Lösung wird durch Schwefelwasserstoff alles Zink gefällt (analytische Trennung des Zinks vom Eisen, Mangan usw.). Wird in der Färberei und Druckerei, sowie in der Medizin benutzt. Prüfung vgl.: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 370. —  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Überleiten von Ammoniak über getrocknetes Zinkacetat (LUTSCHAK, *B.* 5, 30). Spaltet mit Wasser Zinkoxyd ab.

Cadmiumacetate.  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . D: 2,341 (SCHRÖDER, *B.* 14, 1611). —  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . D: 2,009 (SCH., *B.* 14, 1611). —  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Monoklin prismatische (HANDL; HAIDINGER; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, Tl. III, S. 68) Krystalle (v. HAUER, *J.* 1855, 502). Elektromotorische Verdünnungskonstante: MIESLER, *M.* 8, 368. Elektrische Leitfähigkeit: LEY, *B.* 42, 370.

Mercurioacetat  $\text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . B. Durch Lösen von Quecksilberoxydul in heißer Essigsäure (PROUST; vgl. *Gmel.-Kraut*, Bd. V, Tl. 2, S. 825). Durch Einwirkung von Essigsäure auf Mercuronitrat (LEFORT, *A.* 56, 247). Darst. Man fällt eine verdünnte Lösung von Mercuronitrat in Salpetersäure mit einer Lösung von Natriumacetat (VARET, *A. ch.* [7] 8, 135). Schuppen (L.). Bildungswärme: V., *A. ch.* [7] 8, 136. Löslich in 133 Tln. Wasser von 12–15°, unlöslich in kaltem Alkohol (GAROT; 3. Aufl. dieses Handbuchs, Bd. I, S. 403). Schwärzt sich bei Belichtung im zugeschmolzenen Rohr unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  (BERTHELOT, *C. r.* 127, 157). Entwickelt bei 250–300° Essigsäure und Aceton (HEINTZ, *Ann. d. Physik* 98, 472). Zerfällt beim Kochen mit Wasser zum Teil in Quecksilber und Mercuriacetat, beim Kochen mit Alkohol in Quecksilberoxydul und Essigsäure (GAROT).

Mercuriacetate.  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . B. Beim Kochen von Essigsäure mit überschüssigem Quecksilberoxyd (STROMEYER; vgl. *Gmel.-Kraut*, Bd. V, Tl. 2, S. 826). Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 352; VARET, *A. ch.* [7] 8, 140. Tafeln. D<sup>23</sup>: 3,2861 (HAGEMANN; vgl. CLARKE, *J.* 1877, 45). Löslich in 4 Tln. Wasser bei 10° (GAROT), in 2,75 Tln. bei 19°, in ca. 1 Tl. kochendem Wasser (St.), löslich unter teilweiser Zers. in 17,7 Tln. Alkohol (D: 0,811) bei 19° (St.). Lichtbrechung der wäßrigen Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 346. Elektrische Leitfähigkeit: LEY, *Ph. Ch.* 30, 248; LEY, KISSEL, *B.* 32, 1361. Schwärzt sich oberflächlich bei Belichtung im zugeschmolzenen Rohr unter Bildung von  $\text{CO}_2$  (BERTHELOT, *C. r.* 127, 158). Zersetzt sich beim Schmelzen unter Abgabe von Essigsäure, Bildung von Kohlendioxyd, Quecksilber und anderen Produkten (St.). Wird durch Zinnchlorür völlig zu Quecksilber reduziert (St.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung der Salze  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{HgO}$  (orangefarbene Körner) und  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{HgO}$  (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 352). Addition von trockenem  $\text{NH}_3$ : PETERS, *B.* 41, 3181. Wird in wäßriger Lösung in der Kälte durch Aldehyde, Acetal und Aldosen zu Mercurioacetat reduziert (LASSERRE, *C.* 1905 II, 1125). Gibt in wäßriger Lösung mit Alkylenen teils komplexe Quecksilberverbindungen, teils Oxydationsprodukte, wobei es seinerseits zu unlöslichem Mercurioacetat reduziert wird; Cycloparaffine reagieren nicht mit Mercuriacetat; Propenylverbindungen werden unter gleichzeitiger Abscheidung von Mercurioacetat zu den entsprechenden Glykolen oxydiert, mit Allylverbindungen entstehen Salze von C-Quecksilberverbindungen, die bei der Reduktion bezw. beim Erhitzen in saurer Lösung die Ausgangskörper wieder zurückliefern (BALBIANO, *G.* 36 I, 239; B., PAOLINI, *B.* 35, 2994). Über die hierauf beruhende Verwendung von Mercuriacetat zur Trennung von Allyl- und Propenylverbindungen in ätherischen Ölen s.: B., *B.* 42, 1502; R. A. L. [5] 18 I, 372. —  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{HgCl}_2$ . Krystalle (DOK, *R.* 26, 217). —  $2\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{HgO} + \text{HgS}$ . B. Durch Schütteln von konz. Mercuriacetat-lösung mit frisch gefälltem  $\text{HgS}$  (BORELLI, *G.* 39 I, 462). Weiße Nadelchen. Unlöslich in Wasser und Säuren. Zersetzt sich mit Wasser. —  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{HgS}$ . B. Beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine kalt gesättigte Lösung von Mercuriacetat (BORELLI, *G.* 39 I, 458; vgl. PALM, *J.* 1862, 220). Weiße Blättchen (B.). Unlöslich in Wasser und Säuren (B.). Zersetzt sich mit kaltem Wasser zu einem amorphen Salz  $2\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{HgS}$  (B.). Gibt beim Behandeln mit Ammoniak (D: 0,96) ein amorphes orangefarbenes Pulver (PALM). —  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2$ . Zugespitzte, doppeltbrechende Prismen (HOFMANN, WAGNER, *B.* 41, 319; vgl. PRUSSIA, *G.* 28 II, 116). Löslich in Wasser und Alkohol (PR.). Kryoskopisches Verhalten und Leitfähigkeit: BORELLI, *G.* 38 I, 399. Die wäßrige Lösung ist in der Hitze ziemlich beständig; sie gibt mit Natronlauge Quecksilberoxycyanid (BORELLI). —  $2\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Hg}(\text{S} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Durch Lösen von Quecksilbermethylmercaptid und Quecksilberoxyd in verd. Essigsäure (BERTRAM, *B.* 25, 64). Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. —  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Durch Schütteln von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit Ammoniacetat-lösung (HITZEL, *J.* 1851, 437). Anscheinend rechtwinklige Tafeln. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Weingeist. — Dimercuriammoniumacetat  $\text{Hg} : \text{N} \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (vgl. FRANKLIN, *Am. Soc.* 29, 51). B. Man digeriert gelbes Quecksilberoxyd mit Ammoniacetat-lösung (BALESTRA, *G.* 22 II,

563). Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Ammonium-dimercuriammonium-acetat  $Hg:N \cdot Hg \cdot C_2H_3O_2 + 3 NH_4C_2H_3O_2 + H_2O$ . B. Durch Behandlung von Mercuriacetatlösung mit Ammoniak (BALESTRA, *G.* 22 II, 564). Zerfließliche Prismen. Wird durch viel Wasser zersetzt. —  $2 HgCl_2 + Cu(C_2H_3O_2)_2 + CuO$ . B. Durch Mischen der Lösungen von neutralem Kupferacetat und Quecksilberchlorid (WÖHLER, *A.* 53, 142). Tiefblaue Krystalle. — Verbindung  $C_{16}H_{28}O_{11}Hg_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Hg) \cdot CH \cdot C(CH_3)(OH) \cdot O \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Aceton und Mercuriacetat bei  $100^\circ$  (SAND, GENSSLER, *B.* 36, 3702). Krystalle (aus eisessighaltigem Alkohol). F:  $157^\circ$ . Wird durch Salzsäure oder Cyankaliumlösung in Aceton und Mercurisalz gespalten. — Verbindung  $C_{16}H_{28}O_{11}Hg_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Hg)_2 C(CH_3) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot O \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C(CH_3)(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von Methyläthylketon mit Mercuriacetat auf  $100^\circ$  (SAND, GENSSLER, *B.* 36, 3704). Pikrat:  $2 C_{16}H_{28}O_{11}Hg_4 + C_8H_5O_7N_3$ .

**Al** Aluminiumacetat.  $Al(C_2H_3O_2)_3$ . B. Man erhält dieses neutrale Salz in fester Form durch Erwärmen von Essigsäureanhydrid mit  $AlCl_3$  im Wasserbade, Abdestillieren des gebildeten Acetylchlorids und Erhitzen des Rückstands auf  $160-180^\circ$  (ADRIENOWSKY, *J.* 11, 116), ferner durch Erwärmen von  $Al(O \cdot C_2H_3)_3$  mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf  $90^\circ$  (TISCHTSCHENKO, *J.* 31, 793; *C.* 1900 I, 585). Es stellt ein amorphes, weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar, das sich beim Erwärmen auf  $200^\circ$  zersetzt; bei  $320^\circ$  ist die Zers. (unter Bildung von  $CO_2$ , Aceton, Essigsäure) vollständig. Eine wäßrige Lösung erhält man durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Essigsäure (WENZEL; vgl. *Gmel.-Kraut*, Bd. II, Tl. 2, S. 651) oder durch Umsetzung von Aluminiumsulfat- mit Bleiacetatlösung (vgl. BÜCHNER, *A.* 53, 354); gelöstes Blei kann evtl. durch Schwefelwasserstoff entfernt werden (B.). Die von Alkaliacetaten völlig freie Lösung kann längere Zeit gekocht werden, ohne einen Niederschlag abzuschneiden; letzteres geschieht erst beim Abdampfen. Bei Anwesenheit von Alkaliacetat wird aber beim Kochen alle Tonerde ausgefällt (REINITZER, *M.* 3, 259). Die rohe Aluminiumacetatlösung dient im Kattundruck als „Rotbeize“ für Alizarinrot, ferner auch in der Wollfärberei. — Über ein essigsäurereiches unlösliches basisches Aluminiumacetat vgl.: REISS, *D. R. P.* 160348, 168452; *C.* 1905 I, 1575; 1906 I, 1383. —  $HO \cdot Al(C_2H_3O_2)_2$ . B. Aus  $2/3$ -gesättigtem Aluminiumsulfat  $HO \cdot AlSO_4$  und Natriumacetat in konz. wäßriger Lösung bei  $34^\circ$  (DE HAEN, *Chem. Fabr. „List“*, *D. R. P.* 190451; *C.* 1908 I, 498). Ist in fester Form („Eston“) zum Gebrauch als Antisepticum im Handel (BLASIUS, *C.* 1908 II, 1374). Eine 7,3–8,3%  $HO \cdot Al(C_2H_3O_2)_2$  enthaltende Lösung ist der offizielle Liquor Aluminii aceticum, welcher durch Umsetzung einer Aluminiumsulfatlösung mit  $CaCO_3$  bei Gegenwart von Essigsäure (Deutsches Arzneibuch, Ausgabe 5 [Berlin 1910], S. 304) dargestellt wird und vielfach Verwendung als Antisepticum und Adstringens findet. —  $HO \cdot Al(C_2H_3O_2)_2 + 1/2 H_2O$ . B. Beim Kochen einer Aluminiumacetatlösung, welche Alkalisalze enthält (CRUM, *A.* 89, 162; vgl. REINITZER, *M.* 3, 260). Krystallinisch, unlöslich in kaltem und heißem Wasser. —  $HO \cdot Al(C_2H_3O_2)_2 + 1 H_2O$ . B. Beim Mischen einer 50%-igen Aluminiumsulfatlösung mit der berechneten Menge festem Natriumacetat (ATHENSTÄDT, *D. R. P.* 23444; *J.* 1864, 1737). Krystallinisch. Unlöslich. —  $HO \cdot Al(C_2H_3O_2)_2 + 1 1/2 H_2O$ . B. Beim Eindunsten einer Lösung von neutralem Aluminiumacetat unterhalb  $38^\circ$  (CRUM, *A.* 89, 165). Amorphe Blättchen, in  $H_2O$  leicht löslich. —  $HO \cdot Al(C_2H_3O_2)_2 + 2 H_2O$ . B. Bei 4–5-tägigem Stehen einer Lösung von neutralem Aluminiumacetat bei  $15-21^\circ$  (CRUM, *A.* 89, 160). Weiße Krusten, unlöslich in Wasser. —  $HO \cdot Al(C_2H_3O_2)_2 + 2 1/2 H_2O$ . B. Bei längerem Stehen einer Aluminiumacetatlösung (D: 1,06–1,07), erhalten aus Aluminiumhydroxyd und Essigsäure (TISSIER, *C. r.* 47, 931). Krystallinisch, unlöslich in Wasser, wenig löslich in verd. Säuren. —  $2 ClAl(C_2H_3O_2)_2 + Cl_3AlC_2H_3O_2 + 7 1/2 H_2O$ . B. Durch Übergießen von ganz fein gepulvertem Aluminiumchlorid mit viel Eisessig und Aufkochen sowie nochmaliges Kochen des entstandenen Niederschlages mit Eisessig (BENRATH, *J. pr.* [2] 72, 233). Weißes lockeres Pulver, hygroskopisch. Löslich in Alkohol und Wasser mit saurer Reaktion, nahezu unlöslich in Eisessig, unlöslich in Äther. —  $Al_2(OH)_2(C_2H_3O_2)_2$ . Vgl. darüber: DE HAEN, *Chem. Fabr. „List“*; *D. R. P.* 190451; *C.* 1908 I, 498. —  $(HO)_2Al \cdot C_2H_3O_2$ . Weißes Pulver. Als „Subeston“ im Handel (BLASIUS, *C.* 1908 II, 1374). — Basisches Aluminiumformiatacetat  $HO \cdot Al(CHO)(C_2H_3O_2)$ . Weißes Pulver. Als „Formeston“ zu antiseptischen Zwecken im Handel (BLASIUS, *C.* 1908 II, 1374). —  $4 AlCl_3 + C_2H_4O_2$ . Gelbe Körner (aus  $CS_2$ ) (WALKER, SPENCER, *Soc.* 85, 1108). — Doppelsalze der essigsäuren Tonerde mit Alkaliacetaten. B. Durch Vermischen einer etwa 25%-igen Lösung von basischem Aluminiumacetat der Formel  $HO \cdot Al(C_2H_3O_2)_2$  mit Alkaliacetat (Natrium-, Kalium-, Ammoniumacetat):  $2 HO \cdot Al(C_2H_3O_2)_2 + CH_3 \cdot CO_2Na = Al_2Na(C_2H_3O_2)_5(OH)_2$ . Leicht löslich und haltbar (ATHENSTÄDT, *D. R. P.* 94851; *C.* 1898 I, 540).

Thalliumacetate.  $\text{TlC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . F:  $64^\circ$  (LESCOEUR, *Bl.* [2] 24, 516; A. ch. **77** [6] 28, 249). —  $\text{TlC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Zerfließliche Nadeln aus Alkohol (KUHLMANN, *C. r.* 55, 609; J. 1862, 189; vgl. CROOKES, *Chem. N.* 8, 279; CARSTANJEN, *J. pr.* [1] 102, 139). F:  $110^\circ$ ; D: 3,68 (CLERICI, *R. A. L.* [5] 16 I, 191). D (der Schmelze): 3,9 (RETGERS, *Z. Kr.* 30, 412). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol (KUHLMANN). —  $\text{TlC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{TiNO}_3$ . F:  $65^\circ$  (RETGERS, *Z. Kr.* 30, 412). D (der Schmelze): 4,5. Zersetzt sich beim Erhitzen über  $100^\circ$ . —  $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . B. Durch Lösen von  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  in kochendem Eisessig (R. J. MEYER, GOLDSCHMIDT, *B.* 36, 242). Blättchen. Wird von Wasser zersetzt. —  $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (WILLM, A. ch. [4] 5, 5). —  $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Prismen, luftbeständig (R. J. MEYER, GOLDSCHMIDT, *B.* 36, 243).

Acetate seltener Erden:  $\text{HO} \cdot \text{Sc}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Weiße Krystalle. Wenig löslich in Wasser. Gibt beim Stehen an der Luft  $1\text{H}_2\text{O}$  ab (CROOKES, *C.* 1908 II, 385; 1909 I, 1145; *Z. a. Ch.* 61, 364). — Basisches Lanthanacetat. B. Man löst Lanthanoxyd in überschüssiger Essigsäure, verdünnt mit viel Wasser und übersättigt in der Kälte mit Ammoniak (DAMOUR, *C. r.* 43, 976). Gelatinöser farbloser Niederschlag. Wird durch Jod intensiv blau gefärbt (DAMOUR, *C. r.* 43, 976; vgl. auch BILTZ, *B.* 37, 719). —  $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . B. Man löst Lanthanoxyd in Essigsäure und läßt die Lösung über Schwefelsäure und über Kalk verdunsten (CZUDNOWICZ, *J. pr.* [1] 80, 43). Farblose Nadeln. — Ceroacetat  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . B. Durch Lösen von Ceroydul in Essigsäure oder durch Umsetzung von Cerosulfat mit Bariumacetat (LANGE, *J. pr.* [1] 82, 146). Durch Lösen von Cerocarbonat in Essigsäure (CZUDNOWICZ, *J. pr.* [1] 82, 286; WOLFF, *Z. a. Ch.* 45, 107). Nadeln. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (L.). 100 g bei  $15^\circ$  gesättigter wäßriger Lösung enthalten 19,61 g wasserfreies Salz, 100 g bei  $76,2^\circ$  gesättigter wäßriger Lösung enthalten 12,97 g wasserfreies Salz (W.). —  $\text{Di}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$  (Di = Gemisch von Nd und Pr). D: 2,157 (CLEVE, *Bl.* [2] 43, 365). —  $\text{Di}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Rote Nadeln (aus heißem  $\text{H}_2\text{O}$ ). D: 2,237 (CLEVE). —  $\text{Di}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Große Krystalle. D: 1,882. Verliert bei  $110^\circ$   $3\text{H}_2\text{O}$ ; wird bei  $220^\circ$  wasserfrei (CLEVE). —  $\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Krystalle. D: 1,94 (CLEVE, *Bl.* [2] 43, 171). —  $\text{Gd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Triklone Krystalle. Schwer löslich (BENEDICKS, *Z. a. Ch.* 22, 419). —  $\text{Tb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Durchsichtige Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei  $60^\circ$  9 Tle. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei (POTRATZ, *Chem. N.* 92, 4). —  $\text{Eb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (THOMSEN, *B.* 6, 712). —  $\text{Yb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Luftbeständige Tafeln. D: 2,09. Leicht löslich. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei (CLEVE, *Z. a. Ch.* 32, 155).

Acetate von Titan, Zirkonium und Thorium.  $[\text{HO} \cdot \text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Grüne Blättchen (STÄHLER, *B.* 38, 2626). —  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ . B. Aus wasserfreier Essigsäure und  $\text{ZrCl}_4$  in der Siedehitze (ROSENHEIM, HERTZMANN, *B.* 40, 813). Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt an der Luft sehr schnell Essigsäure ab. —  $\text{OZr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . B. Aus Zirkoniumtetraacetat beim Liegen über Schwefelsäure (ROSENHEIM, HERTZMANN, *B.* 40, 813). In Wasser und Alkohol leicht löslich. Verliert an feuchter Luft Essigsäure. Gibt in wäßriger Lösung Essigsäure ab, indem es in kolloidal gelöstes Zirkoniumhydroxyd übergeht. —  $\text{Th}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ . B. Aus  $\text{Th}(\text{OH})_4$  oder  $\text{ThCl}_4$  und Essigsäure (CHYDENIUS, *Ann. d. Physik* 119, 54). Nadeln. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in verd. Essigsäure. —  $(\text{HO})_2\text{Th}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Man kocht die Lösung eines Thoriumsalzes mit Natriumacetat (HABER, *M.* 18, 690). Weißes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Säuren.

Zinnacetate.  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . B. Bei 50–60stdg. Kochen von 100 ccm 98%iger Essigsäure mit 90 g fein granuliertem Zinn am Rückflußkühler (COLONNA, *G.* 35 II, 224). Nadeln. Erweicht gegen  $170^\circ$ , schmilzt bei  $181\text{--}182^\circ$ . Kp:  $238\text{--}240^\circ$ . Löslich in Essigsäure, unlöslich in Wasser. Spaltet mit Wasser Stannoxyd ab. —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Auflösen von  $\text{SnO}$  in verdünnter Essigsäure (DITTE, *A. ch.* [5] 27, 155). Krystallmasse. Zersetzt sich beim Erhitzen. Spaltet mit kaltem Wasser basisches Salz ab. —  $\text{OSn}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . B. Durch Lösen von Zinnoxidul in konz. Essigsäure und Konzentrieren bis zur Krystallisation (GLASSMANN, *B.* 41, 36). Ohne erhebliche Zers. flüchtig.

Bleiacetate.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Bleizucker, Saccharum Saturni). Darst. *Pb* Am vorteilhaftesten durch Lösen von Bleiglätte in ca. 60%iger Essigsäure (vgl. BAUER, *Ch. Z.* 29, 1) oder durch Behandlung von Bleioxid in völlig geschlossenen Apparaten mit Essigsäuredämpfen. Gekörntes Blei oder dünne Bleiplatten bei Luftzutritt mit Essigsäure zu behandeln, ist des Verlustes an Säure wegen weniger vorteilhaft; doch wird auch dieses

Verfahren in großem Maßstab ausgeführt. Darst. aus Blei und Essigsäure durch Einw. von Luft unter Druck: Gebr. HEYL, AD. WULTZE, D. R. P. 173521; C. 1906 II, 1093. Färbende Verunreinigungen kann man dem Bleiacetat entziehen, indem man seiner Lösung etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzufügt; das ausfallende Bleisulfid reißt die beigemengten Farbstoffe mit sich nieder (WICHMANN, J. 1853, 738). Monoklin prismatische (RAMMELSBERG, Ann. d. Physik 90, 28; BROOKE; DES CLOIZEAUX; vgl. Groth, Ch. Kr., Tl. III, S. 67) Krystalle von süßem, später metallischem Geschmack. Wird beim Erhitzen über  $100^\circ$  oder im Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temp. wasserfrei (MATTEUCCI; PAYEN; vgl. Gm. 1, 647, 648); Dampfdruck des krystallwasserhaltigen Salzes zwischen  $12,5^\circ$  und  $30,1^\circ$ : MÜLLER-ERZBACH, B. 20, 2976. Schmilzt wasserhaltig bei  $75^\circ$ , wasserfrei bei  $280^\circ$  (MA.; vgl. Gm. 1, 647, 649). Spez. Gewicht des wasserhaltigen Salzes: 2,496 (BUIGNET, J. 1861, 15), 2,540 (SCHRÖDER, B. 14, 1609), des entwässerten Salzes: 3,251 (SCH.). Bleizucker löst sich sehr leicht in Wasser. Wärmetönung beim Lösen in Wasser: THOMSEN, B. 6, 712; BERTHELOT, C. r. 77, 26. 100 ccm bei  $15^\circ$  gesättigter wäßriger Lösung enthalten 38,7623 g wasserfreies Salz (MICHEL, KRAFFT, J. 1854, 296; A. ch. [3] 41, 482); 100 g bei  $25^\circ$  gesättigter wäßriger Lösung enthalten 35,9 g wasserfreies Salz (FOX, Soc. 95, 886). Siedepunkt der wäßrigen Lösung: GERLACH, Fr. 26, 457.

Spez. Gewicht der wäßrigen Lösung bei  $14^\circ$  (OUDEMANS, Fr. 7, 421):

% krystallwasserhaltiges Salz	Spez. Gewicht	% krystallwasserhaltiges Salz	Spez. Gewicht
1	1,0057	20	1,1399
5	1,0317	25	1,1808
10	1,0659	30	1,2248
15	1,1018	33	1,2525

Bleizucker löst sich bei  $19^\circ$  in 15–16 Tln. 80%igem Alkohol (PLÖCHL, B. 13, 1646). Wasserfreies Bleiacetat ist in kochendem absolutem Alkohol löslich (PAYEN; vgl. Gm. 1, 649). Elektromotorische Verdünnungskonstante: MOSER, M. 8, 195. Leitvermögen in Wasser bei  $25^\circ$ : NOYES, WHITCOMB, Am. Soc. 27, 749. Bleiacetatlösungen sind gegen Lackmus amphoter; sie bläuen empfindliches Lackmuspapier, röten blaues (ALTMANN, Z. a. Ch. 52, 224). Hydrolyse in wäßriger Lösung: DEBBITS, B. 5, 821. Durch anhaltendes Behandeln mit absolutem Alkohol geht Bleiacetat in  $HO \cdot Pb_2(C_2H_3O_2)_3$  über (PLÖCHL, B. 13, 1647). Aus einer wäßrigen Bleiacetatlösung fällt Kohlensäure Bleicarbonat in mit abnehmender Konzentration und Temp. zunehmender Menge; bei hinreichender Verdünnung und nach vorherigem Kochen (zur Entfernung der hydrolytisch abgespaltenen Essigsäure) fällt Kohlensäure basisches Carbonat  $2PbCO_3 + Pb(OH)_2$  (ALTMANN, Z. a. Ch. 52, 219; vgl. BISCHOF, A. 20, 177). Aus konz., wäßriger Bleizuckerlösung wird durch Ammoniak allmählich basisches Salz gefällt: gießt man aber die Bleizuckerlösung in überschüssiges konz. Ammoniak, so wird  $Pb(OH)_2$  gefällt (PAYEN, A. 25, 119, 125). Bleizucker ist ein starkes Gift. Er dient zur Herstellung von Chromgelb, Bleiweiß und anderen Bleipräparaten (Bleiessig, s. u.), in der Färberei zur Gewinnung verschiedener essigsaurer Beizen, selten in der Medizin als Adstringens und Hämostaticum. Prüfung s. Deutsches Arzneibuch, Ausgabe 5 [Berlin 1910], S. 403. —  $ClPbC_2H_3O_2 + C_2H_4O_2$ . B. Aus Bleichlorid und Bleiacetat in eisessigsaurer Lösung (WHITE, Am. 35, 219). Prismatische Krystalle. —  $2Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2IPbC_2H_3O_2 + C_2H_4O_2$ . B. Man löst 4 g Bleijodid in einer Lösung von 50 g Bleiacetat in 100 ccm 93%igem Alkohol und 30 ccm Eisessig bei Siedetemp. auf (WHITE, Am. 31, 19). Prismen oder kreuzförmige Zwillingskrystalle. F:  $202-205^\circ$  (nach vorherigem Sintern). —  $Pb(C_2H_3O_2)_2 + HO \cdot PbC_2H_3O_2$ . B. Man übergießt Bleizucker wiederholt mit absolutem Alkohol und krystallisiert den Rückstand aus heißem, absol. Alkohol um (PLÖCHL, B. 13, 1647). Sechseckige Täfelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Wasser in Bleizucker und ein basischeres Salz. —  $Pb(C_2H_3O_2)_2 + ClPbC_2H_3O_2$ . B. Aus Bleichlorid und Bleiacetat in wäßriger Lösung (WHITE, Am. 35, 222). Durch Behandlung von  $ClPbC_2H_3O_2$  mit Wasser (CARUS, A. 125, 93). Krystalle (aus Wasser + wenig Essigsäure), welche Krystallwasser oder Krystallessigsäure enthalten (W.). —  $Pb(C_2H_3O_2)_2 + Pb(CH_3O)_2(C_2H_3O_2) + 2H_2O$ . B. Man löst 1 Tl. Bleiformiat und 3 Tle. Bleizucker in möglichst wenig heißem Wasser (PLÖCHL, B. 13, 1645). Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. —  $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 5IPbC_2H_3O_2$ . B. Aus Methyljodid, Bleiacetat, Essigsäure und Essigsäureanhydrid bei  $60-98^\circ$  (WHITE, NELSON, Am. 35, 231). Krystalle. —  $HO \cdot PbC_2H_3O_2$ . B. Durch Auflösen der berechneten Menge Bleioxyd in konz. Bleizuckerlösung und Abdampfen bei gelinder Wärme (vgl. SCHINDLER, Ar. 91, 133; LOEWZ, J. pr. [1] 98, 407). Die Auflösung der Glätte erfolgt besonders schnell, wenn die Bleizuckerlösung in einer Silberschale zum Sieden erhitzt wird (ROCHLEDER, J. 1858, 283). Durch unvollständige Zers. von Bleiacetatlösung mit Ammoniak (LOEWZ, J. pr. [1] 98, 399). Durch Lösen des Salzes

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$  in Bleiacetatlösung (LOEWE, *J. pr.* [1] 98, 407). Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in 90%igem Alkohol (LOEWE). —  $\text{ClPbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . *B.* Durch Erhitzen von frischgefälltem Bleichlorid mit Bleizucker und Essigsäure auf  $180^\circ$  (CARIUS, *A.* 125, 87, 89). Monokline Prismen. Schwer, aber unzersetzt löslich in Eisessig. Zerfällt beim Behandeln mit Wasser in  $\text{PbCl}_2$  und in das Salz  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{ClPbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . —  $\text{BrPbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Monokline Krystalle (CARIUS, *A.* 125, 91). —  $\text{IPbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Monokline Krystalle (CARIUS, *A.* 125, 92). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ . *Darst.* Durch Lösen von überschüssigem Bleioxyd in Bleizuckerlösung (PAYEN, *A. ch.* [2] 66, 46; LOEWE, *J. pr.* [1] 98, 395). Durch Vermischen einer Lösung des neutralen Salzes mit  $\text{NH}_3$  (LOEWE, *J. pr.* [1] 98, 397; vgl. PAYEN, *A. ch.* [2] 66, 43; [4] 8, 303). Nadeln. Löslich in 5,55 Tln. Wasser bei  $100^\circ$ , unlöslich in absol. Alkohol (PAYEN, *A.* 25, 124). — Der officinelle Bleiessig ist eine Lösung basischer Bleiacetate in Wasser, welche auf Lackmus alkalisch reagiert und durch Kohlensäure zersetzt wird. Prüfung s. Deutsches Arzneibuch, Ausgabe 5 [Berlin 1910], S. 324. —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{PbS}_2\text{O}_3$ . Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (LEMOULT, *C. r.* 139, 422). —  $\text{IPbC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Prismen. Schmilzt bei  $166-167^\circ$  nach vorherigem Sintern (WHITE, *Am.* 31, 15). —  $2\text{IPbC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 6\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Weiße Säulen (WHITE, *Am.* 31, 11). —  $2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Monoklin prismatische Krystalle (RAMMELSBEEG, *Ann. d. Physik* 94, 507). —  $2\text{IPbC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Rhombische, weiße Platten. Schmilzt bei  $124-125^\circ$  (unter teilweiser Zers.). Färbt sich von  $90^\circ$  ab gelb (WHITE, *Am.* 31, 1). —  $2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{PbCl}_2 + 2\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  (?) (NICKLES, *C. r.* 56, 387; *J.* 1863, 331). —  $\text{IPbC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Schmilzt bei  $208-208,5^\circ$  (nach vorherigem Sintern) (WHITE, *Am.* 31, 13). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{PbO} + 4\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (TADDEI, *J.* 1847/48, 548). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (WEIGAND, *Z. Ang.* 19, 140).

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  (Bleitetraacetat). *B.* Durch Einwirkung von Chlor auf Bleiacetat (COLSON, *C. r.* 136, 891; *Bl.* [3] 31, 422). *Darst.* Man trägt Mennige in die 10–12fache Menge Eisessig ein, läßt die Flüssigkeit 18 Stunden unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erwärmt sie einige Stunden unter Schütteln auf  $35^\circ$ , filtriert und läßt bei  $12^\circ$  auskrystallisieren (COLSON, *C. r.* 136, 676; vgl. HUTCHINSON, POLLARD, *Soc.* 69, 213). Monokline (H., P., *Soc.* 69, 215) Krystalle. Fängt bei  $175^\circ$  zu schmelzen an (H., P.).  $D_{10}^{20}$ : 2,228 (H., P.). Leicht löslich in heißem Eisessig (ohne Zers.) und in Chloroform (H., P.). Zersetzt sich mit Wasser, mit Alkohol sowie in der Hitze. Wasser spaltet in  $\text{PbO}_2$  und Essigsäure (C., *C. r.* 136, 676). Lösungs- bzw. Zersetzungswärme: C., *C. r.* 136, 1665; *Bl.* [3] 31, 426.

Acetate von Vanadin, Antimon und Wismut.  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . *B. V*  
Durch Auflösen von  $\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  in verd. Essigsäure und Eindampfen der Lösung (GAIN, *A. ch.* [8] 14, 268). Grünlichblaues Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser. —  $\text{SbCl}_5 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . *B.* Aus Eisessig und Antimonpentachlorid in stark gekühlter Chloroform-*Sb*  
lösung (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* 35, 1116). Prismatische Nadeln, äußerst hygroskopisch. Unzersetzt löslich in Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid. Zersetzt sich beim Erwärmen der Lösungen unter Bildung von Acetylchlorid. Auf Zusatz von Wasser entsteht Antimonsäure. —  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . *B.* Bei 66-stdg. Kochen von 30 ccm 98%iger Essigsäure *Bi*  
mit 10 g Wismut in Stückchen (COLONNA, *G.* 35 II, 226). Beim Kochen von 2 Mol.-Gew. Wismutcarbonat und 4 Mol.-Gew. Mannit mit Eisessig (ROSENHEIM, VOGELSAANG, *Z. a. Ch.* 48, 216). Tafelförmige Krystalle. Löslich in Essigsäure, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen (C.). —  $\text{OBiC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Blättchen (C. HOFFMANN, *A.* 223, 117).

Chromoacetat.  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Man mischt Lösungen äquimolekularer *Or*  
Mengen von  $\text{CrCl}_3$  und Natriumacetat bei Luftabschluß (PELIGOT, *A. ch.* [3] 12, 541; MOISSAN, *A. ch.* [5] 25, 416). Rote Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, besser in heißem Wasser. Oxydiert sich schnell an der Luft. Wird in der Analyse zur Absorption von Sauerstoff verwendet.

Chromiacetate.  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . *B.* Durch Umsetzung von Chromisulfat mit Bleiacetat, Ausfällen des gelösten Bleies mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen im Vakuum über Schwefelsäure (REINITZER, *M.* 3, 252). Schwarzwiolette amorphe Masse. Löst sich in Wasser mit violetter Farbe, die beim Kochen langsam grün wird (R.). Über Verhalten der violetten und der grünen Lösung gegen Reagenzien vgl. REINITZER, *M.* 3, 254. —  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Durch Verdunsten einer Lösung von Chromihydroxyd in überschüssiger verd. Essigsäure (H. SCHIFF, *A.* 124, 168). Krystallinisch, grün. Unlöslich in Weingeist, leicht löslich in Wasser mit roter, im auffallenden Licht grüner Farbe. —  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 6\text{H}_2\text{O} =$

$[Cr(OH)_3(C_2H_3O_2)_6]$  (Hexaquo chromacetat; vgl. WERNER, *B.* 41, 3452). *B.* Durch Behandlung von frisch gefälltem Chromhydroxyd mit der äquivalenten Menge Eisessig (RECOURA, *C. r.* 129, 209; WERNER, *B.* 41, 3453). Durch Umsetzung von Bleiacetat mit violetterm  $Cr_2(SO_4)_3$  (HIGLEY, *Am. Soc.* 26, 631). Durch Umsetzung von Bariumacetat mit violetterm Chromisulfat (RECOURA, *C. r.* 129, 159). Durch Behandlung von feuchtem Dihydroxotetraquo chromisulfat  $[Cr(OH)_2(OH_2)_4]_2SO_4$  mit Eisessig (WERNER, *B.* 41, 3452). Blauviolette Nadeln (aus essigsäurehaltigem Wasser durch Natriumacetat ausgefällt). Leicht löslich in Wasser; die konz. Lösung ist im auffallenden Licht blau, im durchgehenden rot. Ist in frisch bereiteter verd. Lösung zum Teil hydrolysiert in Essigsäure und  $[Cr(OH)_2(OH_2)_4]_2C_2H_3O_2$  (W.). Absorptionsspektrum: JONES, STRONG, *C.* 1909 II, 961. — Isomere des Chromiacetats:  $[Cr(OH)_2(C_2H_3O_2)_4] + 2 C_2H_4O_2$ . (Anomales, violettes, zweisäuriges Chromiacetat, „Chromodiessigsäure“.) *B.* Durch spontane Umwandlung der verdünnten (grünen) Lösung des Chromiacetats  $Cr(C_2H_3O_2)_3 + 6H_2O$  (RECOURA, *C. r.* 129, 288). Violette Masse, wegen des raschen Übergangs in Chromomonoessigsäure in fester Form nicht rein zu erhalten. —  $[Cr(OH)(C_2H_3O_2)_2] + C_2H_4O_2$  (Anomales, violettes, einsäuriges Chromiacetat, „violette Chromomonoessigsäure“.) *B.* Durch Eindunsten der violetten Lösung von Chromodiessigsäure über Schwefelsäure und Eisessig (RECOURA, *C. r.* 129, 160, 209, 290). Violette Blättchen. Löst sich sehr leicht in Wasser mit violetter Farbe. Verliert an der Luft langsam 1 Mol. Essigsäure. —  $[Cr_2O(C_2H_3O_2)_4] + 2 C_2H_4O_2$  (Anomales, grünes, einsäuriges Chromiacetat, „grüne Chromomonoessigsäure“.) *B.* Durch spontane Umwandlung der violetten Lösung der Chromomonoessigsäure im Laufe eines Jahres oder rasch durch Kochen einer Chromiacetatlösung mit etwas Essigsäure. Man läßt die grüne Lösung über Schwefelsäure und Eisessig verdunsten (RECOURA, *C. r.* 129, 289). Grüne Masse.

$Cr_2(OH)(C_2H_3O_2)_5 + 3 H_2O$ . *B.* Man fällt aus violetterm Chromalaun Chromhydroxyd, löst dieses in verd. Essigsäure und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne (COLSON, *C. r.* 141, 1026). Grüne amorphe Masse. —  $[Cr_2(C_2H_3O_2)_5]_2O + 2 CrO_3 + 8 H_2O$ . Vielleicht  $[Cr_4(C_2H_3O_2)_9](Cr_2O_7)(C_2H_3O_2)_2 + 8 H_2O$  zu formulieren (WEINLAND, *B.* 41, 3240). *B.* Durch Erhitzen von Chromylchlorid mit 3 Tln. Eisessig im Druckrohr auf 100° (ÉTARD, *C. r.* 84, 128; *Bl.* [2] 27, 250; *A. ch.* [5] 22, 284). Grüne Nadeln. —  $Cr_2(C_2H_3O_2)_5(NO_3) + 2$  oder  $4 H_2O$ . *B.* Durch Mischen der Lösungen gleicher Mengen frisch gefällten Chromhydroxyds in Essigsäure und Salpetersäure und Konzentrieren (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] 4, 87). Durch Lösen von  $Cr_2(C_2H_3O_2)_4(NO_3)(OH) + H_2O$  in heißem Eisessig (SCH., *C. r.* 66, 814). Grüne Blättchen. Die Verbindung konnte von WERNER (*B.* 41, 3450) nicht erhalten werden.

$Cr(OH)(C_2H_3O_2)_2$ . *B.* Beim Digerieren von Chromhydroxyd mit einer Lösung von Chromiacetat (H. SCHLFF, *A.* 124, 169). Krystallinisches grünes Pulver. In Wasser löslich. —  $Cr_2O(C_2H_3O_2)_4 + 2 H_2O$ . *B.* Aus violetterm Chromalaun kalt gefälltes Chromhydroxyd wird (6 Mol.-Gew.) kalter verdünnter Essigsäure digeriert und die Flüssigkeit im Vakuum über  $P_2O_5$  eingedunstet (COLSON, *C. r.* 141, 332, 1026). Violett; amorph. In Wasser löslich. Die Lösung wird am Licht grün. —  $Cr_2(OH)(C_2H_3O_2)_4(NO_3) + H_2O$ . *B.* Durch Abdampfen einer Lösung von Chromiacetat und Chrominitrat (SCHÜTZENBERGER, *C. r.* 66, 814). Grüne Blätter. Die Verbindung konnte von WERNER (*B.* 41, 3450) nicht erhalten werden. —  $Cr(C_2H_3O_2)_2(NO_3) + 3 H_2O$  (SCHÜTZENBERGER, *C. r.* 66, 814).

Hexaacetatotrichromhydroxyd (Acetatochrombase) und zugehörige Salze. Letztere existieren in Form von primären, sekundären und tertiären Salzen, nämlich  $[Cr_3(OH)_2(C_2H_3O_2)_8]Ac$  (Hexaacetato-dihydroxo-trichromisalze),  $[Cr_3(OH)(OH_2)(C_2H_3O_2)_8]Ac_2$  (Hexaacetato-hydroxo-aquo-trichromisalze) und  $[Cr_3(OH_2)_2(C_2H_3O_2)_8]Ac_3$  (Hexaacetato-diaquo-trichromisalze). *B.* Das Dichromatacetat und Chromatacetat entsteht durch Erwärmen von  $CrO_3$  mit käuflichem (reduzierende Verunreinigungen enthaltendem) Eisessig (WEINLAND, *B.* 41, 3236, 3241; WEINLAND, DINKELACKER, *B.* 42, 3005). Aus einer Lösung von  $Cr(OH)_3$  in Eisessig wird auf Zusatz von  $CrO_3$  das Chromatacetat gefällt (WEINL., *B.* 41, 3242). Das primäre Chlorid entsteht durch Eindampfen von frisch gefälltem  $Cr(OH)_3$  mit 1 Mol.-Gew. HCl und 6 Mol.-Gew. Eisessig; analog entsteht das primäre Nitrat bei Verwendung von  $HNO_3$  statt HCl (WERNER, *B.* 41, 3459). Das primäre Chlorid entsteht ferner durch Kochen von grünem oder violetterm Chromchloridhydrat mit Eisessig (WEINL., DINKELACKER, *B.* 42, 3012). Die primären Salze können durch Säuren in sekundäre und tertiäre Salze übergeführt werden. Chromhydroxyd wird erst bei längerem Kochen mit  $NH_3$  gefällt. Die primären Salze reagieren in wäßriger Lösung neutral, die sekundären schwach sauer, die tertiären stark sauer. Eine wäßrige Lösung der den primären Salzen zugrunde liegenden Base entsteht durch Einw. von Silberoxyd auf das Chlorid; die grüne Lösung reagiert alkalisch, wird aber im Laufe weniger Stunden sauer (Zers.) (WEINL., *B.* 41, 3239; WEINL., D., *B.* 42, 3003). — Primäre Salze, Hexaacetatodihydroxotrichromisalze  $[Cr_3(OH)_2(C_2H_3O_2)_8]Ac$ : Chlorid  $[Cr_3(OH)_2(C_2H_3O_2)_8]Cl$ . Enthält nach WEINLAND, DINKELACKER (*B.* 42, 2998, 3012)  $8 H_2O$ , nach WERNER (*B.* 41, 3459)  $6 H_2O$ . Dunkelgrüne, vier- und sechseitige Prismen, aus Wasser unersetzelt umkrystallisierbar (WEINL., *B.* 41, 3238 Anm.;

WEINL., D., B. 42, 2998, 3012). Leicht löslich mit neutraler Reaktion in Wasser. Verliert bei 60° 3 Moleküle Wasser, bei 100° sämtliches Wasser (WERNER, B. 41, 3459). — Bromid  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{Br}$ . Enthält nach WEINLAND, DINKELACKER (B. 42, 3013)  $8\text{H}_2\text{O}$ , nach WERNER (B. 41, 3460)  $6\text{H}_2\text{O}$ . Blaßgrüne rechteckige Blättchen und Nadeln aus Wasser (WEINL., D., B. 42, 3013); dunkelgrüne Blättchen aus essigsäurehaltigem Wasser (WERN., B. 41, 3460). — Perbromid  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Glänzend grüne Prismen mit einem Stich ins Gelbgrüne (WEINL., D., B. 42, 3014). — Jodid  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{I}$ . Enthält nach WEINLAND, DINKELACKER (B. 42, 3014)  $5\text{H}_2\text{O}$ , nach WERNER (B. 41, 3460)  $6\text{H}_2\text{O}$ . Flache Prismen (WEINL., D.); dunkelgrünes Krystallpulver aus Wasser (WERN.). Leicht löslich in Wasser (WERN.). — Perjodid  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{I}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Voluminöses braunes Salz. Fast unlöslich in Wasser (WERN., B. 41, 3461). — Sulfat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]_2\text{SO}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen und Säulen (WEINL., D., B. 42, 3015). — Nitrat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelgrüne Blättchen (aus Wasser), verliert bei 100° sämtliches Wasser (ohne Zers.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol; die wäßrige Lösung reagiert neutral (WERNER, B. 41, 3458). — Acetat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 4$  oder  $6\text{H}_2\text{O}$ . Vier- und sechseckige Täfelchen mit  $6\text{H}_2\text{O}$  aus Wasser; Prismen mit  $4\text{H}_2\text{O}$  aus Wasser + Aceton (WEINL., D., B. 42, 3010). — Chloraurat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{AuCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelgrüne Blätter (aus Wasser bei langsamem Verdunsten). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen der Lösung (WERN., B. 41, 3461). — Chlorostannat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]_2\text{SnCl}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Besitzt dieselbe Krystallform wie das Chloroplatinat (WEINL., D., B. 42, 3016). — Chloroantimoniat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]_2\text{SbCl}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Grüne Nadeln. Schwer löslich in Wasser (WEINL., D., B. 42, 3016). — Chloroplatinat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]_2\text{PtCl}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Grüne, vierseitige, zu Büscheln vereinigte Säulen (WEINL., B. 41, 3237, 3243; WEINL., DINKELACKER, B. 42, 2998, 3009; WERN., B. 41, 3461). Ziemlich schwer löslich in Wasser (WERN.). Geht bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure in das Salz  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]_2\text{PtCl}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  über (WEINL., D., B. 42, 3009). — Sekundäre Salze. Hexa-aceto-hydroxo-aquo-trichromisalz  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{Ac}_2$ : Chromat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{CrO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelschwarzgrüne Tafeln (WEINLAND, DINKELACKER, B. 42, 3009). — Chloridacetat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) + 4\text{H}_2\text{O}$ . Grüne vier- und sechseckige Blättchen (WEINL., B. 41, 3238, 3244; WEINL., D., B. 42, 3011). Aus der wäßrigen Lösung krystallisiert eine Verbindung  $3[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{Cl} + [\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 29\text{H}_2\text{O}$  (s. u.) (WEINL., D., B. 42, 3012). — Bromidacetat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{Br}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) + 4\text{H}_2\text{O}$ . Sechseckige Säulen (WEINL., D., B. 42, 3014). — Jodidacetat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{I}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) + 3\text{H}_2\text{O}$ . Sechseckige Täfelchen (WEINL., D., B. 42, 3015). — Chromatacetate  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]_2\text{CrO}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelschwarzgrüne Säulen (WEINL., B. 41, 3238; WEINL., D., B. 42, 3007). — Nitratacetat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{NO}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Grüne sechseckige Täfelchen (WEINL., B. 41, 3238, 3244; WEINL., D., B. 42, 3015). — Diacetat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Grüne Blättchen. Die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer (WEINL., D., B. 42, 3010). — Verbindung  $3[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{Cl} + [\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 29\text{H}_2\text{O}$ . B. Durch Umlösen des Chloridacetats  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) + 4\text{H}_2\text{O}$  aus Wasser (WEINL., D., B. 42, 3012). Grüne Prismen. — Eisenchlorid-doppelsalz des Chloridacetats  $[\text{Cr}_3(\text{OH})(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) + \text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus dem Chloridacetat, gelöst in 40%iger Essigsäure, und Eisenchloridhydrat, gelöst in konz. Salzsäure (WEINL., D., B. 42, 3017). Grüne, prismatische, bezw. wetzsteinförmige Krystalle. — Tertiäre Salze, Hexaacetato-diaquo-trichromisalz  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{Ac}_3$ : Chloridchromat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{Cl}(\text{CrO}_4) + 2\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelgrüne Tafeln. Verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum  $2\text{H}_2\text{O}$  (WEINL., B. 41, 3243; WEINL., D., B. 42, 3007). — Bromidchromat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{Br}(\text{CrO}_4) + 4\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelgrüne vier- oder sechseckige Blättchen. Nicht sehr beständig. Riecht etwas nach Brom (WEINL., D., B. 42, 3008). — Triacetat  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Grünliches Pulver (WEINL., D., B. 42, 3011). — Dichromatacetate  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6](\text{Cr}_2\text{O}_7)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ . Braunschwarze, unter dem Mikroskop braungrüne Kryställchen (doppeltbrechende, vierseitige Prismen (WEINL., B. 41, 3241; WEINL., D., B. 42, 3004). — Chromatacetate  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6](\text{CrO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Grüne und schwarzgrüne sechseckige Säulen oder Platten (WEINL., B. 41, 3242; WEINL., D., B. 42, 3006). — Sesquichromatacetate  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6](\text{CrO}_4)(\text{HCrO}_4)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ . Dunkelolivgrüne längliche Täfelchen (WEINL., B. 41, 3242; WEINL., D., B. 42, 3006).

$\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . B. Beim Erhitzen von  $\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4(\text{NO}_3) + \text{H}_2\text{O}$  oder von wasserhaltigem  $\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4(\text{NO}_3)$  auf 350° (SCHÜTZENBERGER, C. r. 66, 815). Hellgrünes Pulver. Verliert bei 400° Essigsäure; hydratisiert sich sofort mit Wasser. —  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . B. Aus  $\frac{1}{2}$ -basischem Chromsulfat und Natriumacetat in konz. wäßriger Lösung bei 34° (DE HAËN, Chem. Fabr. „List“, D. R. P. 190451; C. 1908 I, 498).

$\text{CrCl}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Durch Auflösen von basischem Chromchlorid in konz. Essigsäure und Abdunsten der Lösung (H. SCHIFF, A. 194, 175). Grüne Masse. —  $\text{CrSO}_4$ .

( $C_2H_3O_2$ ). *B.* Durch Auflösen des entsprechenden basischen Sulfats in Essigsäure (H. SCHIFF, *A.* 124, 176). Grünes krystallinisches Pulver.

Ammoniakhaltige Chromacetate:  $[(H_2N)(H_2O)Cr_2(OH)_2(C_2H_3O_2)_2]I + H_2O$ . *B.* Durch Umsetzung des entsprechenden Nitrats mit KI (WERNER, *B.* 41, 3465). Hellgrüne Schüppchen (aus Essigester + Methylalkohol beim Verdunsten). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton; unlöslich in Essigester, Chloroform, Ligroin. Verwittet bei längerem Stehen an der Luft und wird dabei dunkler. —  $[(H_2N)(H_2O)Cr_2(OH)_2(C_2H_3O_2)_2]NO_3$ . *B.* Aus dem Rhodanid  $[(H_2N)(NCS)Cr_2(OH)_2(C_2H_3O_2)_2]$  durch  $AgNO_3$  oder konz. Salpetersäure (WERNER, *B.* 41, 3464). Dunkelgrüne Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verwittet im Vakuumexsiccator; an der Luft beständig.

**U** Uranylacetate.  $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$ . *B.* Man erhitzt  $UO_2(NO_3)_2$  so lange, bis ein kleiner Teil des Uranoxyds sich reduziert und erwärmt die gelbrote Masse mit Essigsäure; beim Erkalten krystallisiert Uranylacetat (WERTHEIM, *J. pr.* [1] 29, 209; vgl. PÉLIGOT, *C. r.* 12, 736; *A.* 41, 149). Krystallisiert aus saurer Lösung oberhalb  $10^\circ$  mit  $2H_2O$  in rhombischen (SCHABUS; vgl. Groth, *Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 72) Krystallen ( $D^{15}$ : 2,893), die sich bei  $15^\circ$  in 13 Tln. Wasser lösen (ZEHENTER, *M.* 21, 237). Unterhalb  $10^\circ$  und aus nicht zu konz. Lösung krystallisiert Uranylacetat mit  $3H_2O$  in ditetragonal-bipyramidalen (SCHABUS; vgl. Groth) Krystallen (WERTHEIM, *J. pr.* [1] 29, 218). Bei  $110^\circ$  wird Uranylacetat wasserfrei (ZEHENTER, *M.* 21, 236). Leicht löslich in Alkohol. Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 51; GERNEZ, *C. r.* 140, 1339). Absorptionsspektrum: JONES, STRONG, *C.* 1909 II, 961. Leitfähigkeit: DITTRICH, *Ph. Ch.* 29, 458. Uranylacetat zersetzt sich bei  $275^\circ$ , und der Rückstand besteht aus fast reinem Urantrioxyd  $UO_3$ . Wäßrige Lösungen von Uranylacetat scheiden im Tages- oder Sonnenlichte Flocken von Uranhydroxyd oder Uranoxydoxydhydrat ab (ZEHENTER, *M.* 21, 238; vgl. EULER, *B.* 37, 3414; BACH, *B.* 39, 1672). Aus gesättigten wäßrigen Lösungen fällt bei langem Stehen im Halbdunkel ein basisches Uranylacetat  $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + UO_2(OH)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$  in mikroskopischen, wahrscheinlich rhombischen Prismen aus; konz. Lösungen (von 10 und mehr %) liefern beim Kochen unter Rückfluß sowie beim Abdampfen auf dem Wasserbade ebenfalls ein basisches Acetat  $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2UO_2(OH)_2$  als schwefelgelben mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag. Letzteres entsteht auch, wenn konz. Lösungen von Uranylacetat erhöhtem Drucke und erhöhter Temp. (6 Stdn. bei  $140^\circ$ ) ausgesetzt werden; aus sehr verd. Lösungen wird dagegen Uranylhydroxyd erhalten (ZEHENTER, *M.* 21, 235). —  $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + NH_4C_2H_3O_2$ . Gelbe tetragonale (RAMMELSBURG; vgl. Groth, *Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 78) Krystalle.  $D^{15}$ : 2,219 (*Z.*, *M.* 21, 251). Beim Kochen der Lösung scheidet sich Ammoniumhexauranid ab (*Z.*). —  $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + LiC_2H_3O_2 + 3H_2O$ . Gelbe Krystalle (RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 299). Monoklin (WYRUBOW, *J.* 1887, 1590; Groth, *Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 79).  $D$ : 2,28 (*W.*). —  $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + LiC_2H_3O_2 + 5H_2O$ . In durchfallendem Licht gelbe, in auffallendem Licht bläuliche Krystalle. Monoklin (WYRUBOW, *J.* 1887, 1591; vgl. Groth, *Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 80). —  $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + NaC_2H_3O_2$ . Gelbe tetraedrisch-pentagondodekaedrische (JOHNSON; v. HAUER; vgl. Groth, *Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 78) Krystalle mit grüner Fluorescenz (WERTHEIM, *J. pr.* [1] 29, 212; RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 294).  $D$ : 2,55 (BÖDEKER, *J.* 1860, 17), 2,562 (JOHNSON, *C.* 1907 I, 1594). Ist triboluminescent (GERNEZ, *C. r.* 140, 1339). —  $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + KC_2H_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O$  (ZEHENTER, *M.* 21, 243) oder  $1H_2O$  (WERTHEIM, *J. pr.* [1] 29, 219; RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 297). Tetraragonal (SCHABUS, *J.* 1854, 434; *W.*; *R.*; vgl. Groth, *Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 79).  $D^{15}$ : 2,396 (ZEHENTER, *M.* 21, 242). —  $3UO_2(C_2H_3O_2)_2 + NaC_2H_3O_2 + Cu(C_2H_3O_2)_2 + 9H_2O$ . Smaragdgrüne Krystalle (RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 315). Monoklin (WYRUBOW, *C.* 1901 I, 1362). —  $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + AgC_2H_3O_2 + H_2O$ . Gelbe Krystalle (RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 298). Tetraragonal (WERTHEIM, *J. pr.* [1] 29, 221; vgl. Groth, *Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 79). —  $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + Be(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$ . Gelbe Krystalle (RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 302). Löslich in Wasser. —  $2UO_2(C_2H_3O_2)_2 + Mg(C_2H_3O_2)_2 + 7H_2O$ . Rhombisch bipyramidale (GRAILICH; vgl. Groth, *Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 82) Krystalle (WERTHEIM, *J. pr.* [1] 29, 225; RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 304). —  $2UO_2(C_2H_3O_2)_2 + Mg(C_2H_3O_2)_2 + 12H_2O$ . Rhombisch bipyramidale (GRAILICH; RAMMELSBURG; vgl. Groth, *Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 84) Krystalle (RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 303; WESELSKY, *J. pr.* [1] 75, 59). Verwittet sehr schnell (*R.*). —  $3UO_2(C_2H_3O_2)_2 + NaC_2H_3O_2 + Mg(C_2H_3O_2)_2 + 9H_2O$ . Fast farblose Krystalle (STRENG, *C.* 1886, 488). Monoklin (WYRUBOW, *C.* 1901 I, 1362; STEINMETZ, *Ph. Ch.* 52, 450; vgl. Groth, *Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 85). Die Krystalle werden bei gelindem Erwärmen hexagonal und optisch einachsig ohne Volumenänderung und Wärmetönung (STEINMETZ; WYRUBOW). —  $2UO_2(C_2H_3O_2)_2 + Ca(C_2H_3O_2)_2 + 6(?)H_2O$ . (Vgl. RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 301.) Schwefelgelbe Krystalle (WESELSKY, *J. pr.* [1] 75, 60). Rhombisch bipyramidal (GRAILICH; vgl. Groth, *Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 84). —  $2UO_2(C_2H_3O_2)_2 + Sr(C_2H_3O_2)_2 + 6H_2O$ . Schwefelgelbe Krystalle (WESELSKY, *J. pr.* [1] 75, 61; RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik*

[N. F.] 24, 301). Ditetragonal skalenoeedrisch (GRAILICH; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, Tl. III, S. 84). —  $2 \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . (Vgl. ZEHENTER, *M.* 25, 198.) Gelbe Blättchen (WERTHEIM, *J. pr.* [1] 29, 230; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 300). In Wasser leicht löslich (W.). —  $3 \text{UO}_3 + \text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . B. Man läßt Gemische von Bariumacetat und Uranylacetat in einer gut verschlossenen Flasche im zerstreuten Tageslicht oder im Dunkeln monatelang stehen (ZEHENTER, *M.* 25, 206). Prismen. Wird bei  $250^\circ$  wasserfrei, zersetzt sich bei  $300^\circ$ . —  $2 \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (WERTHEIM, *J. pr.* [1] 29, 226). —  $2 \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Krystalle (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 309; vgl. WESELSKY, *J. pr.* [1] 75, 58). Rhombisch bipyramidal (GRAILICH; RAMMELSBERG; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, Tl. III, S. 83). —  $3 \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$ . Vgl. darüber *Groth, Ch. Kr.*, Tl. III, S. 88. —  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Dichroitische Krystalle (WESELSKY, *J. pr.* [1] 75, 61). Rhombisch bipyramidal (GRAILICH; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 312; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, Tl. III, S. 81). —  $3 \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$ . Monoklin prismatische Krystalle (WYRUBOW; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, Tl. III, S. 88). Wird bei  $200^\circ$  optisch einachsig (W., *C.* 1901 I, 1362). —  $2 \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{TiCl}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Prismen (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 300). —  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$  (ZEHENTER, *M.* 25, 208). Blaßgelbe Nadeln (WERTHEIM, *J. pr.* [1] 29, 227; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 313). Wird im Vakuum wasserfrei (Z.). Leicht löslich in Wasser. Beim Stehen der wäßrigen Lösung im zerstreuten Tageslicht bildet sich die Verbindung  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3 \text{UO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (Z.).

Ozouranylacetate.  $\text{UO}_4 + \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2 \text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . B. 10 g krystallinisches Uranylнитrat und 10 g Ammoniumacetat werden in Wasser zu 110 ccm gelöst und mit 20 ccm 1,5 n-Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt (MAZZUCHELLI, BIMBI, *R. A. L.* [5] 16 II, 577). Gelbe Nadelchen, leicht sich zersetzend. —  $\text{UO}_4 + \text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu einer essigsauren Lösung von Uranylacetat und Bariumacetat (M., B., *R. A. L.* [5] 16 II, 578). Gelbes Pulver, mit Wasser sich zersetzend.

Manganacetate.  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (VILLIERS, *Bl.* [2] 30, 177). — **Mn**  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Blaßrote, leicht lösliche Krystalle (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 90, 32). Monoklin prismatisch (MARIGNAC; RAMMELSBERG; HOCHSTETTER; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, Tl. III, S. 69). Spez. Gewicht des wasserhaltigen Salzes: 1,589, des entwässerten 1,745 (SCHRÖDER, *B.* 14, 1610). Lösungswärme: BERTHELOT, *C. r.* 77, 26. Leitfähigkeit: LEY, *B.* 42, 369. —  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2 \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$ . Gelbe verwitterte Krystalle (WESELSKY, *J. pr.* [1] 75, 59). Rhombisch bipyramidal (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 307; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, Tl. III, S. 83). —  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Gelbe luftbeständige Krystalle. Rhombisch bipyramidale Krystalle (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 307; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, Tl. III, S. 80). —  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3 \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$ . Monoklin prismatische Krystalle (WYRUBOW, *C.* 1901 I, 1362; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, Tl. III, S. 86). Wird bei  $160^\circ$  optisch einachsig (W.).

Manganacetat  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . B. Bei Behandlung von Manganoxyduloxydhydrat mit Eisessig (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 28, 14). Bei Oxydation von Manganacetat in kochendem Eisessig mit Kaliumpermanganat (CHR., *Z. a. Ch.* 27, 325) oder beim Einleiten von Chlor in eine 40%ige, mit 2 Vol. Essigsäure verd. Manganacetatlösung (COPAU, *C. r.* 136, 3747; *A. ch.* [8] 6, 560). Beim Erhitzen von Kaliumpermanganat mit Eisessig, neben  $2 \text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 3 \text{MnO}_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (MEYER, BEST, *Z. a. Ch.* 22, 184). Darst.: CHR., *Z. a. Ch.* 27, 323. Braune Krystalle. — Mangandioxydmanganacetat  $3 \text{MnO}_2 + 2 \text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (?). B. Durch Erhitzen von Permanganat mit Eisessig (MEYER, BEST, *Z. a. Ch.* 22, 184). Olivgrüne bis schwarze Krystalle.

Ferroacetat  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Monoklin prismatische Krystalle (DE MARIGNAC, *Fe J.* 1855, 501). — Ferrouanylacetat  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2 \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$ . Rhombisch bipyramidale Krystalle (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 312; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, Tl. III, S. 82).

Ferriacetate.  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . B. Durch Umsetzung von Kaliumacetat mit Eisenchlorid (BETENDORFF, *Z.* 1866, 645). Darst. Durch Ammoniak in der Kälte gefälltes und mit heißem Wasser gewaschenes Ferrihydroxyd wird in verd. Essigsäure gelöst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft (REINTZER, *M.* 3, 256). Schwarze, in durchfallendem Lichte rote, glasglänzende, amorphe Masse, die sich in Wasser mit blutroter Farbe löst (REINTZER, *M.* 3, 257; HERZ, *Z. a. Ch.* 20, 16). Wird die trockene Masse stundenlang auf  $100^\circ$  erhitzt, so wird sie wasserunlöslich (R.). Die wäßrige Lösung von reinem Ferriacetat scheidet

weder bei längerem Stehen, noch bei kurzem Erhitzen basisches Salz ab. Bei längerem Erhitzen erfolgt indessen selbst bei mittlerer Temp. (44°) eine Zers. unter Bildung des basischen Salzes  $Fe(OH)_2(C_2H_3O_2)_2$  (HERZ, *Z. a. Ch.* 20, 17). Eine mit anderen Salzen (namentlich Alkaliacetaten) versetzte Lösung von Ferriacetat scheidet beim ersten Aufkochen alles Eisen als Ferrihydroxyd aus (REINITZER, *M.* 3, 258) (Trennung des Eisens von Mangan, Zink, Kobalt, Nickel). Obschon die Lösung von reinem Ferriacetat sich bei kurzem Kochen nicht trübt, so bleibt das Ferriacetat dabei doch nicht unverändert; denn aus einer zum Kochen erhitzten und wieder völlig erkalteten Lösung wird durch nachträglichen Zusatz von Alkaliacetat oder von etwas Säure alles Eisen schon in der Kälte gefällt (R., *M.* 3, 258).

$Fe_2(OH)(C_2H_3O_2)_5$ . B. Beim Kochen von ganz wasserfreiem Eisessig mit Eisenoxydhydrat (ROSENHEIM, MÜLLER, *Z. a. Ch.* 39, 177). Rote Tafeln. Löslich in Wasser. —  $Fe_2(NO_3)(C_2H_3O_2)_5 + H_2O$ . Braune Nadeln. Löslich in Wasser (R., *M.*, *Z. a. Ch.* 39, 185). —  $Fe_4(NO_3)_3(C_2H_3O_2)_9$ . Rubinrote Prismen. Löslich in Wasser (R., *M.*, *Z. a. Ch.* 39, 185).

$6 FeCl(C_2H_3O_2)_2 + (C_2H_4O_2 + 2 H_2O)$ . B. Durch Lösen von sublimiertem Ferri-chlorid in Eisessig (BENRATH, *J. pr.* [2] 72, 230). Granatrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Eisessig, unlöslich in Benzol. —  $Fe(OH)(C_2H_3O_2)_3$ . B. Man löst durch Ammoniak gefälltes Ferrihydroxyd bei 40–60° in 30%iger Essigsäure (10 Tle. Säure auf 1 Tl. Eisen) und verdampft die Lösung bei 60–80° (OUDEMANS, *J.* 1858, 282). Amorph, löslich in Wasser und Alkohol. —  $FeCl(C_2H_3O_2)_2$ . B. Aus sublimiertem  $FeCl_3$  und wasserfreiem Eisessig (ROSENHEIM, MÜLLER, *Z. a. Ch.* 39, 180). Rotbraune Nadeln. Löslich in Wasser. —  $2 FeCl(C_2H_3O_2)_2 + 3 H_2O$ . B. Aus Ferrihydroxyd, Essigsäure und Salzsäure oder durch Oxydation von in sehr konz. Essigsäure gelöstem Eisen-chlorür durch Salpetersäure (SCHEURER, KESTNER, *Bl.* 1863, 342). —  $FeBr(C_2H_3O_2)_2$ . Dunkelbraune Nadeln. Löslich in Wasser (ROSENHEIM, MÜLLER, *Z. a. Ch.* 39, 183). —  $Fe_2(OH)(NO_3)(C_2H_3O_2)_4 + 4 H_2O$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Ferrihydroxyd, 4 Mol.-Gew. Essigsäure und 1 Mol.-Gew. Salpetersäure bei 35–40° (SCHEURER-KESTNER, *A. ch.* [3] 63, 433). Rotbraune Krystalle. —  $Fe(NO_3)(C_2H_3O_2)_2 + 3 H_2O$ . B. Man versetzt eine Lösung von Ferroacetat bei 80° mit Salpetersäure (SCHEURER-KESTNER, *A. ch.* [3] 63, 425). Rote Nadeln. — Äthoxy-ferridiacetat  $Fe(O \cdot C_2H_5)(C_2H_3O_2)_2$ . B. Durch Oxydation einer alkoh. Lösung von Ferroacetat an der Luft (K. A. HOFMANN, BUGGE, *B.* 40, 3766). Rotes Pulver.

Hexaacetato-triferri-Salze. B. Durch Lösen von frisch gefälltem  $Fe(OH)_3$  in Eisessig entstehen Hexaacetato-triferri-acetate. Mineralsaure Salze erhält man aus einem Acetat oder aus der Lösung von  $Fe(OH)_3$  in Eisessig durch Versetzen mit einem geeigneten Salz der Mineralsäure. Sämtliche (primäre, sekundäre und tertiäre) Salze reagieren in wäßriger Lösung sauer. Sie werden durch verd. Säuren schon in der Kälte zersetzt, desgl. durch Ammoniak (WEINLAND, *B.* 41, 3240; W., GUSSMANN, *B.* 42, 3882). Primäre Salze, Hexaacetatodihydroxotriferrisalze  $[Fe_3(OH)_2(C_2H_3O_2)_6]Ac$ ; Nitrat  $[Fe_3(OH)_2(C_2H_3O_2)_6]NO_3 + 4 H_2O$ . Orangerote Tafeln (W., G., *B.* 42, 3890). — Monoacetat  $[Fe_3(OH)_2(C_2H_3O_2)_6](C_2H_3O_2) + H_2O$ . Dunkelorangerote Blättchen von rhombischem Umriß. Langsam löslich in kaltem Wasser, rasch in heißem, wenig in Eisessig (W., G., *B.* 42, 3888). — Chlorostannat  $[Fe_3(OH)_2(C_2H_3O_2)_6]_2SnCl_6 + 10 H_2O$ . Orangefarbene vierseitige Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Eisessig (W., G., *B.* 42, 3889). — Chloroplatinat  $[Fe_3(OH)_2(C_2H_3O_2)_6]_2PtCl_6 + 10 H_2O$ . Orangerote, vierseitige, zu Büscheln vereinigte Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Eisessig (W., G., *B.* 42, 3889). — Sekundäres Acetat, Hexaacetatohydroxotriferridiacetat  $[Fe_3(OH)(C_2H_3O_2)_6](C_2H_3O_2)_2$ . B. Aus dem primären Acetat durch Kochen mit wasserfreiem Eisessig (W., G., *B.* 42, 3888). Ziegelrotes mikrokristallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser, wenig in Eisessig. — Tertiäres Dichromatacetate, Hexaacetatodiaquotriferridichromatacetate  $[Fe_3(OH)_2(C_2H_3O_2)_6](Cr_2O_7)(C_2H_3O_2)_2$ . B. Durch Lösen von Ferriacetat und Chromsäure in Eisessig (W., *B.* 41, 3241; W., G., *B.* 42, 3244). Dunkelgranatrote vierseitige Prismen.

$Fe_2(OH)_2(C_2H_3O_2)_3$ . B. Aus  $1/2$ -basischem Eisensulfat und Natriumacetat in konz. wäßriger Lösung bei 34° (DE HAEN, Chem. Fabr. „List“, D. R. P. 190451; C. 1908 I, 498). —  $Fe_2(OH)Cl_2(C_2H_3O_2)_3 + 3 H_2O$ . B. Aus Ferrihydroxyd, Essigsäure und Salzsäure (SCHEURER-KESTNER, *A. ch.* [3] 63, 439). Krystalle. Löslich in Wasser. —  $Fe_2(OH)_2(NO_3)(C_2H_3O_2)_3 + 2 H_2O$ . B. Aus 2 Mol.-Gew.  $Fe(OH)_3$ , 3 Mol.-Gew. Essigsäure und 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (SCHEURER-KESTNER, *A. ch.* [3] 63, 435). Dunkelrote Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Fe_2(OH)(NO_3)(C_2H_3O_2)_3 + 8 H_2O$ . B. Aus 1 Mol.-Gew.  $Fe_2(OH)Cl_2(C_2H_3O_2)_3$  und 2 Mol.-Gew.  $AgNO_3$  (SCHEURER-KESTNER, *Bl.* 1863, 344). Rote Krystalle.

$Fe(NO_3)_2(C_2H_3O_2)_2 + 4 H_2O$ . B. Aus basischem Ferrinitrat und Essigsäure (SCHEURER-KESTNER, *A. ch.* [3] 63, 430). Prismen. —  $Fe_2(OH)(NO_3)(CH_3O)_2(C_2H_3O_2)_3 + 5 H_2O$ . B. Aus einem äquivalenten Gemisch von Ferroformiat und Ferroacetat durch Salpetersäure

(SCHEURER-KESTNER, *Bl.* 1863, 348). Rote Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser. — Dimethoxy-ferriacetat  $\text{Fe}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . *B.* Man zieht Ferroacetat in Kohlen-säure-Atmosphäre mit Methylalkohol aus und überläßt die Lösung der Luftoxydation (K. A. HOFMANN, BUGGE, *B.* 40, 3766). Gelbe Prismen. —  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . *B.* Bei der Oxydation einer Lösung von Ferroacetat an der Luft (SCHEURER-KESTNER, *Bl.* 1863, 345). Gelbes Pulver.

Hexaacetatodihydroxodiferrichromi-Salze. *B.* Analog wie bei den Hexaacetato-ferri-dichromi-Salzen (s. u.) (WEINLAND, GUSSMANN, *B.* 42, 3885, 3893). — Chlorid  $[\text{Fe}_2\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{Cl} + 8 \text{H}_2\text{O}$ . Schwarze Prismen von rhombischem Querschnitt (W., G., *B.* 42, 3894). — Monoacetat  $[\text{Fe}_2\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Braunrote Blättchen. Schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Essigsäure (W., G., *B.* 42, 3893). — Chloroplatinat  $[\text{Fe}_2\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{PtCl}_6 + 10 \text{H}_2\text{O}$ . Hellbraunrote, zu Büscheln vereinigte vierseitige Prismen (W., G., *B.* 42, 3894).

Hexaacetato-ferri-dichromi-Salze. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man berechnete Mengen von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  unter Erwärmen in Eisessig löst und die verd. Lösung mit  $\text{HCl}$  versetzt. Sämtliche Salze reagieren in wäßriger Lösung sauer. Ammoniak zersetzt sie erst beim Erhitzen (WEINLAND, GUSSMANN, *B.* 42, 3884, 3890). Primäre Salze, Hexaacetatodihydroxodiferridichromisalze  $[\text{FeCr}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]_2\text{Ac}$ : Chlorid  $[\text{FeCr}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]\text{Cl} + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Dunkelviolett-schwarze Säulchen von rhombischem Querschnitt. Sehr leicht löslich in Wasser und in Eisessig (W., G., *B.* 42, 3892). — Chlorostannat  $[\text{FeCr}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]_2\text{SnCl}_6 + 10 \text{H}_2\text{O}$ . Rotviolette vierseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser (W., G., *B.* 42, 3891). — Chloroplatinat  $[\text{FeCr}_2(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6]_2\text{PtCl}_6 + 10 \text{H}_2\text{O}$ . Schmutzig violette, vierseitige Prismen. Wenig löslich in Wasser und Eisessig (W., G., *B.* 42, 3890). — Sekundäres Chromat, Hexaacetatohydroxo-aquoferri-dichromichromat  $[\text{FeCr}_2(\text{OH})(\text{OH}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4]\text{CrO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Schwarze Quader; in durchfallendem Lichte braunschwarz. Leicht löslich in Wasser, löslich in Essigsäure (W., G., *B.* 42, 3892).

Kobaltoacetat  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Rote Krystalle (RAMMELSBURG, *Ann. d. Co Physik* 90, 31). Monoklin prismatisch (RAMMELSBURG; MURMANN, ROTTER; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 70).  $D^{25}_{\text{D}}$ : 1,7031 (STALLO, *B.* 11, 1505). Absorptionsspektrum: JONES, STRONG, *C.* 1909 II, 961. Leitfähigkeit und Ionisation in wäßriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Verdünnungen: JONES, JACOBSON, *Am.* 40, 393; vgl. LEY, *B.* 42, 370. —  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$ . Grünlich braune Krystalle (WESELSKY, *J. pr.* [1] 75, 58). Rhombisch bipyramidal (GRAILLICH; RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 311; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 83). —  $4 \text{Co}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4 + \text{CoCl}_2 + 40 \text{H}_2\text{O} = 2 [\text{Co}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6\text{Co}_2] + \text{CoCl}_2 + 40 \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Kobaltoacetat (COPAU, *A. ch.* [8] 6, 557). Man oxydiert eine Kobaltoacetatlösung durch den elektrischen Strom, dampft die Lösung ein und löst den Rückstand zusammen mit  $\frac{1}{2}$  *Tl.* kristallisiertem  $\text{CoCl}_2$  in essigsäurehaltigem Wasser (*C.*, *C. r.* 136, 374). Grüne, schwarz reflektierende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Aceton und Äther. — Kobaltokobaltiacetat  $\text{Co}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_{10} + \text{aq}$ . *B.* Durch elektrolytische Oxydation von Kobaltoacetat (COPAU, *A. ch.* [8] 6, 555). Grüne amorphe Masse. Löslich in Wasser und in Alkohol.

Luteokobaltacetat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Verliert bei  $100^\circ$  kein Wasser, wird aber bei  $125^\circ$  wasserfrei. Löst sich in weniger als 1 *Tl.* Wasser von  $15^\circ$  (KLOBB, *Bl.* [3] 25, 1030). — Acetatopentamminkobaltisalze  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]\text{Ac}$ : Jolid  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]\text{I}_2$ . Gelbstichig karmoisinrote Nadelchen (WERNER, *B.* 40, 4111). — Nitrat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)](\text{NO}_3)_2$ . *B.* Durch Verreiben von Hydroxopentamminkobaltnitrat mit Essigsäureanhydrid (W., *B.* 40, 4111). Karminrotes Krystallpulver. Ziemlich löslich in Wasser. — Chloroplatat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]\text{PtCl}_4$ . Bräunlichrote Nadeln. Unlöslich in Wasser (W., *B.* 40, 4111).

Nickelacetat  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Grüne harte Krystalle (RAMMELSBURG, *Ann. d. Ni Physik* 90, 29). Monoklin prismatisch (SCHABUS; RAMMELSBURG; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 70).  $D^{25}_{\text{D}}$ : 1,7443 (STALLO, *B.* 11, 1505); *D* (entwässert): 1,798 (SCHRÖDER, *B.* 14, 1610). Absorptionsspektrum: JONES, STRONG, *C.* 1909 II, 961. Leitfähigkeit und Ionisation, abhängig von Temperatur, Verdünnung und Hydrolyse: JONES, JACOBSON, *Am.* 40, 391; vgl. LEY, *B.* 42, 370. —  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2 \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$ . Smaragdgrüne Krystalle (WESELSKY, *J. pr.* [1] 75, 57; RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* [N. F.] 24, 310). Rhombisch bipyramidal (GRAILLICH; RAMMELSBURG; vgl. *Groth, Ch. Kr.*, *Tl.* III, S. 82). —  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3 \text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$ . Monokline (holoedrische) Tafeln oder Rhomboeder (JOHNSON, *C.* 1907 I, 1594). *D*: 2,354 (*J.*). Wird bei  $120^\circ$  optisch einachsrig (WYRUBOW, *C.* 1901 I, 1362). —  $2[\text{Co}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6\text{NiCo}] + \text{NiCl}_2 + 40 \text{H}_2\text{O}$ . Grüne Prismen (COPAU, *A. ch.* [8] 6, 559).

**Rh** Rhodiumacetat.  $Rh(C_2H_3O_2)_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (CLAUS, *J. pr.* [1] 80, 316).

**$C_2H_5Cl$**  Acetat des Jodosochloräthylens  $C_2H_5O_2ClI = CHCl:CHI(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Jodosochloräthylen und Eisessig (THIELE, HAAKH, *A.* 369, 138). Farblose Blättchen. *F.* 96°. Leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion. Gibt leicht Essigsäure ab unter Gelbfärbung.

*Ester der Essigsäure*  
(auch Acetate der Hydratformen von Aldehyden und Ketonen).

a) Acetate gesättigter Monoxy-Verbindungen.

**Methylester der Essigsäure, Methylacetat**  $C_2H_5O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *V.* Im rohen Holzgeist (WEIDMANN, SCHWEIZER, *Gm.* 4, 772; CAHOUS, *C. r.* 30, 323; VÖLCKEL, *A.* 86, 333). Im Holzöl (FRAPS, *Am.* 25, 36). — *B.* Durch Destillation von Methylalkohol und Essigsäure mit konz. Schwefelsäure (DUMAS, PÉLIGOT, *A. ch.* [2] 58, 46; *A.* 15, 34). Durch Destillation von Methylalkohol mit Kaliumacetat (WEIDMANN, SCHWEIZER, *Gm.* 4, 773) oder Bleiacetat (KOPP, *A.* 55, 181) und konz. Schwefelsäure. Aus Silberacetat und Methyljodid (GARTENMEISTER, *A.* 233, 256). Durch Kochen von Essigsäureanhydrid mit Methylalkohol (YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1207). Durch Erhitzen von trockenem Kaliumacetat mit Dimethylsulfat auf 200–210° (GRAEBE, *A.* 340, 247). Durch Schütteln einer wäßrigen Lösung von Kaliumacetat mit 2 Mol.-Gew. Dimethylsulfat (WERNER, SEYBOLD, *B.* 37, 3659). Durch Einw. von Diazomethan auf Essigsäure (v. PECHMANN, *B.* 28, 857). Durch Einw. von Diazobenzolmethylamid  $C_6H_5 \cdot N_3H \cdot CH_3$  auf 10%ige Essigsäure, neben Stickstoff und Anilin (DIMROTH, *B.* 36, 913). Entsteht reichlich bei der Einw. von Jod auf trocknes Silberacetat (SIMONINI, *M.* 13, 321). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Methyläthyläther in Gegenwart von Zinkchlorid (DESCUDÉ, *C. r.* 132, 1130). — *Darst.* Man mischt Methylalkohol mit Essigsäure oder mit Calciumacetat, dem man die erforderliche Menge konz. Schwefelsäure zufließen läßt, fügt von letzterer noch 5–6% des Veresterungsgemisches hinzu, kocht 1–2 Stdn. unter Rückflußkühlung und destilliert das Methylacetat mit direktem Dampf ab. Man wäscht Methylalkohol und Essigsäure mit Sodalösung aus, trocknet mit wasserfreiem Calciumchlorid und rektifiziert in einem Kolonnenapparat. Ausbeute ca. 95% der Theorie (KLAR in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1917], S. 20).

Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Erstarrt in flüssiger Luft. *F.* –98,7° (GUTTMANN, *Am. Soc.* 29, 347). —  $Kp_{760}$ : 57,5° (SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 12, 41), 57,1° (YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1208);  $Kp_{750,2}$ : 57,1° (G. C. SCHMIDT, *A.* 266, 284);  $Kp_{750,4}$ : 55–55,1° (R. SCHIFF, *A.* 220, 107). Dampfdruck: YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1209. —  $D_4^{20}$ : 0,9643 (GARTENMEISTER, *A.* 233, 256), 0,9562 (KOPP, *Ann. d. Physik* 72, 271);  $D_4^{20}$ : 0,95774 (ELSÄSSER, *A.* 218, 312), 0,95931 (YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1209);  $D_4^{20}$ : 0,94103 (Y., T., *Soc.* 63, 1209);  $D_4^{20}$ : 0,93975 (PERKIN, *Soc.* 45, 494);  $D_4^{20}$ : 0,935 (NAUMANN, *B.* 42, 3789);  $D_4^{20}$ : 0,9280 (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452);  $D_4^{20}$ : 0,92825 (PERKIN, *Soc.* 45, 494);  $D_4^{20}$ : 0,88255 (R. SCHIFF, *A.* 220, 107). Ausdehnung:  $V = 1 + 0,021785t + 0,049742t^2 - 0,074974t^3$  (GARTENMEISTER, *A.* 233, 256; vgl. ELSÄSSER, *A.* 218, 312). — Löst sich bei 22° in 3 Tln. Wasser (I. TRAUBE, *B.* 17, 2304). Dampfdruck von Gemischen von Essigsäuremethylester und Wasser: MARSHALL, *Soc.* 89, 1383. In Methylacetat sind viele Metallsalze löslich (NAUMANN, *B.* 42, 3789). Polymerisation, Assoziationsfaktor des Methylacetats: FRIDERICH, *C.* 1906 II, 82. Mol. Siedepunkterhöhung: 20,6 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* 18, 512; SCHRÖDER, STEINER, *J. pr.* [2] 79, 52). —  $n_D^{20}$ : 1,35915;  $n_D^{25}$ : 1,36539;  $n_D^{30}$ : 1,36893 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* 122, 551). Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* 16, 18. — Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, *A.* 223, 76. Oberflächenspannung, Kompressibilität: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 438; vgl. I. TRAUBE, *Ann. d. Physik* [4] 22, 540; *Ph. Ch.* 68, 293. — Verdampfungswärme: R. SCHIFF, *A.* 234, 343; JAHN, *Ph. Ch.* 11, 790; BROWN, *Soc.* 83, 993. Mol. Verbrennungswärme bei konst. Druck: 399,24 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). Kritische Temperatur: G. C. SCHMIDT, *A.* 266, 284; YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1211. — Magnetische Rotation: PE., *Soc.* 45, 576. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 159. Dielektrizitätskonstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 314; LOEWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] 66, 394; DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308. Ionisation des Dampfes durch X-Strahlen: CROWTHER, *C.* 1909 I, 1379.

Zersetzung durch elektrische Schwingungen: DE HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 295. Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 685. — Chlor wird von Methylacetat in der Kälte absorbiert unter Bildung von Essigsäurechloromethylester  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2Cl$  (HENRY, *B.* 6, 740). Bei längerer Einw. von Chlor in gelinder Wärme entsteht Essigsäure-dichloromethylester  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CHCl_2$  (MALAGUTI, *A.* 82,

47). Durch anhaltendes Chlorieren im Sonnenlicht erhält man Trichloressigsäure-trichlor-methylester  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CCl}_3$  (CLOEZ, *A. ch.* [3] 17, 311). Brom wirkt in der Kälte nicht auf Methylacetat; beim Erhitzen auf  $170^\circ$  werden Methylbromid und Bromessigsäuren gebildet (GRIMAU, *B.* 7, 736, 738). — Natrium liefert bei Einw. auf Methylacetat Acetessigsäure-methylester (BRANDS, *Z.* 1866, 454). Bei der Behandlung von Methylacetat mit Natrium in Gegenwart von absol. Äther oder Benzol in der Kälte erhält man nach Einwirkung von Wasser auf das entstandene Natrium-Derivat in geringer Menge Acetoin (Methylacetol)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , aber keinen Acetessigsäuremethylester (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 633). — Methylacetat wird durch Wasser, Säuren und Alkalien in Methylalkohol und Essigsäure gespalten („verseift“). Geschwindigkeit der Verseifung durch reines Wasser: WIGS, *J.* 1894, 282. Geschwindigkeit der Verseifung durch Säuren: OSTWALD, *J. pr.* [2] 28, 449; TREY, *J. pr.* [2] 34, 353; DE HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 13, 563; VAN DIJKEN, *R.* 14, 108; ROTHMUND, *Ph. Ch.* 20, 173; BOGOJAWLENSKY, TAMMANN, *Ph. Ch.* 23, 19; ARMSTRONG, WATSON, *C.* 1907 II, 1472. Geschwindigkeit der Verseifung durch Ätznatron: REICHER, *A.* 228, 278; WALKER, *C.* 1906 II, 996; durch Baryt: R., *A.* 232, 104; TRAUTZ, VOLKMANN, *Ph. Ch.* 64, 53; durch weitere Basen: BUGARSKY, *Ph. Ch.* 8, 393; VAN DIJKEN, *R.* 14, 115; BOGOJAWLENSKY, TAMMANN, *Ph. Ch.* 23, 22. Geschwindigkeit der Verseifung durch  $n/_{10}$  methylalkoh. Kalilauge bei  $25^\circ$ : GYE, *B.* 41, 4318. Geschwindigkeit der Verseifung in verschiedenen Alkohol-Wasser-Gemischen: KREMAN, *M.* 26, 279. — Methylacetat reagiert mit Trimethylamin unter Bildung von saurem Tetramethylammoniumacetat  $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* 35, 2760). — Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Methylacetat und Zers. des Reaktionsproduktes mit Wasser erhält man Trimethylcarbinol (GRIGNARD, *C. r.* 132, 338). — Spaltung von Methylacetat durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* 149, 236.

Methylacetat dient als Lösungsmittel von Celluloid (zur Herstellung von Lacken, zum Imprägnieren von Stoffen); ferner wird es als Bestandteil künstlicher Fruchtaräther verwendet.

Verbindungen von Metallsalzen mit Methylacetat.  $\text{CaCl}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Calciumnitrat in Methylacetat oder aus Methylacetat und Calciumchlorid (NAUMANN, *B.* 42, 3793). Zerfließliche Nadeln. Löslich in Wasser unter Abspaltung von Methylacetat. —  $\text{CaCl}_2 + 2\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$  (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 II, 1716; 1907 I, 329). —  $\text{MgBr}_2 + 3\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ . Zerfließliche Krystalle. *F.*  $85^\circ$  (*M.*, *C.* 1906 I, 649, 1328). —  $\text{MgI}_2 + 6\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ . *B.* Durch Vermischen von 6 Mol.-Gew. Methylacetat mit 1 Mol.-Gew. der Verbindung  $\text{MgI}_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  und Abdampfen des Äthers (*M.*, *C.* 1906 I, 647, 1328; *Z. a. Ch.* 61, 101). Zerfließliche Krystalle. *F.*  $121^\circ$ . Löslich in Methylacetat. Verdünnung des Methylacetats in der Doppelverbindung durch andere organische Körper: *M.*, *C.* 1906 I, 1039; *Z. a. Ch.* 62, 47.

Äthylester der Essigsäure, Äthylacetat, Essigäther  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

*B.* Bei direkter Wechselwirkung von Essigsäure und Äthylalkohol in unvollständiger, durch ein Gleichgewicht zwischen Säure, Alkohol, Ester und Wasser begrenzter Reaktion (BERTHELOT, PÉAN DE ST. GILLES, *A. ch.* [3] 66, 5; 68, 225; MENSCHUTKIN, *A.* 195, 350; *B.* 17 Ref., 273; NEGREANO, *C. r.* 106, 1665; MICHAEL, WOLGAST, *B.* 42, 3168). Die Bildung aus Essigsäure und Äthylalkohol wird durch Gegenwart schon geringer Mengen von Mineralsäuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  usw.) sehr begünstigt (vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 15, 220; SAPPER, *A.* 211, 202). Beim Kochen von Essigsäure und Äthylalkohol mit wasserfreiem Kupfersulfat bildet sich anscheinend zunächst eine Verbindung von Äthylacetat mit Alkohol (*Kp.*  $70-72^\circ$ ), welche beim Sieden sowie beim Behandeln mit  $\text{CaCl}_2$  zerlegt wird (HABERMANN, BREZINA, *J. pr.* [2] 80, 350). Äthylacetat entsteht in vollständiger Reaktion durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf 1 Mol.-Gew. Äthylalkohol (MENSCHUTKIN, *Ph. Ch.* 1, 611; s. dazu: A. u. L. LUMIÈRE, BARBIER, *Bl.* [3] 35, 627). — Äthylacetat entsteht bei der Einw. von Äthyljodid auf essigsaure Salze (SCHLAGDENHAUFFEN, *C. r.* 48, 576), insbesondere auf Silberacetat (LINNEMANN, *A.* 180, 208). Bei Einw. von Essigsäure auf Acetal (WUERTZ, *C. r.* 43, 479). Bei der Verseifung anderer Essigsäureester mit alkoh. Natronlauge (KREMAN, *M.* 26, 784, 804 ff.; *C.* 1906 II, 1246). Aus Essigsäureanhydrid durch Einw. von Äthylalkohol (vgl. LUMIÈRE, BARBIER, *Bl.* [3] 35, 627), desgleichen aus Acetylchlorid. Aus Alkohol und Luft bei  $150-300^\circ$  in Gegenwart von Kohle oder Torf (DENNSTEDT, HASSLER, D. R. P. 203848; *C.* 1908 II, 1750). Entsteht neben vielen anderen Verbindungen als Hauptprodukt (69%) durch Einw. von Aluminiumäthylat auf Acetaldehyd:  $2\text{CH}_3 \cdot \text{CHO} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  (TISCHTSCHENKO, *Ж.* 31, 784; 38, 398; *C.* 1900 I, 585; 1906 II, 1309). Wurde in kleiner Menge bei einem Versuch erhalten, bei welchem Blut, mit Rohrzucker gesättigt,  $\frac{1}{4}$  Jahre stehen blieb und Zers. durch Schimmelpilze erfolgte (SALKOWSKI, *H.* 27, 316).

*Darst.* Man erhitzt ein Gemisch von 50 ccm Alkohol und 50 ccm konz. Schwefelsäure im Ölbad auf  $140^\circ$  (Thermometer im Öl) und läßt dann eine Mischung von 400 ccm Alkohol und 400 ccm Eisessig in dem Maße zufließen, wie Essigester abdestilliert; das Destillat wird mit Sodaaflösung und 50%iger Calciumchloridlösung gewaschen, mit etwas  $\text{CaCl}_2$

getrocknet und rektifiziert. Ausbeute 80–90% der Theorie (PABST, *Bl.* [2] 33, 350; vgl. MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1177; GATTERMANN, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 149). — "Man mischt Schwefelsäure mit dem doppelten Vol. eines Alkohol-Essigsäure-Gemisches, welches aus 3 Vol. Alkohol und 2 Vol. Essigsäure hergestellt worden ist, und erhitzt im Wasserbade bis zur beginnenden Reaktion. Dann läßt man das Alkohol-Essigsäure-Gemisch in dem Maße nachfließen, daß das Vol. des Reaktionsgemisches konstant bleibt. Das Destillat enthält konstant siedende ternäre und binäre Mischungen von Essigester mit Alkohol und Wasser. Der Alkoholgehalt läßt sich bis auf 1% dadurch heruntersetzen, daß man das Destillat mit Wasser versetzt, aus dem Wasserbade die obere, essigesterhaltige Schicht abdestilliert und diese Operation mehrmals wiederholt. Der Rest des Alkohols und das Wasser werden durch Trocknen mit Potasche und Destillation über  $P_2O_5$  entfernt (WADE, *Soc.* 87, 1657, 1668). — Technische Darstellung aus Alkohol und Essigsäure oder Calciumacetat und Schwefelsäure wie bei Methylacetat, vgl. KLAR in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1917], S. 20. — Darstellung durch Zufließenlassen einer Mischung von Äthylalkohol und Essigsäure zu  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure bei 115–135°: KRAFFT, ROOS, D. R. P. 76574; *Frdd.* 4, 17.

Völlig rein wird der Essigester nur durch Destillation über Natrium erhalten (GEUTHER, *Ar.* 166, 100).

*Physikalische Eigenschaften.* Angenehm riechende Flüssigkeit. F:  $-82,4^\circ$  (LADENBURG, KRÜGEL, *B.* 33, 638),  $-82,8^\circ$  (GUTTMANN, *Am. Soc.* 29, 347). —  $Kp_{760}^o$ :  $77,1^\circ$  (SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 12, 41),  $77,18^\circ$  (YOUNG, FORTEY, *Soc.* 83, 47);  $Kp_{754,5}^o$ :  $77,4^\circ$  (KORR.) (THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen*, Bd. IV [Leipzig 1886], S. 399);  $Kp_{730}^o$ :  $77,0^\circ$  (LINNEMANN, *A.* 160, 208). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 64; YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1217. —  $D_4^o$ : 0,9253 (GARTENMEISTER, *A.* 233, 257).  $D_4^o$ : 0,92388 (ELSÄSSER, *A.* 218, 316), 0,92446 (YOUNG, FORTEY, *Soc.* 83, 48), 0,9245 (TIMMERMANS, *C.* 1909 I, 419).  $D_4^{15}$ : 0,92436;  $D_4^{20}$ : 0,90286 (YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1216).  $D_4^o$ : 0,9246;  $D_4^{15}$ : 0,8938;  $D_4^{20}$ : 0,8634 (WALDEN, *Ph. Ch.* 65, 134).  $D_4^{20}$ : 0,8990 (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10).  $D_4^{25}$ : 0,89156 (LINEBARGER, *Am.* 18, 438);  $D_4^{25}$ : 0,8306 (R. SCHIFF, *A.* 220, 107). Spez. Gewicht bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 64; YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1218).  $D_4^o$ : 0,9245–0,0011863 t (für t zwischen  $0^\circ$  und  $-82^\circ$ ) (TIMMERMANS, *C.* 1909 I, 419).  $D_4^o$ : 0,9246 (1–0,00133 t) (für t zwischen  $0^\circ$  und  $+80^\circ$ ) (WALDEN, *Ph. Ch.* 65, 134). Ausdehnung: ELSÄSSER, *A.* 218, 316. —  $n_D^{20}$ : 1,37050;  $n_D^{25}$ : 1,37690;  $n_D^{30}$ : 1,38048 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* 122, 552); Molekularrefraktion: EIJEMAN, *R.* 12, 276. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* 16, 18. — Kompressibilität: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, *A.* 223, 77; GUYE, BAUD, *C. r.* 132, 1481. Oberflächenspannung und Binnendruck: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10; RENARD, GUYE, *C.* 1907 I, 1478; WALDEN, *Ph. Ch.* 65, 134; 66, 387; vgl. I. TRAUBE, *Ann. d. Physik* [4] 22, 540; *Ph. Ch.* 68, 293. Versuche über die turbulente Reibung: BOSE, RANERT, *C.* 1909 II, 407. — Verdampfungswärme: R. SCHIFF, *A.* 234, 343; JAHN, *Ph. Ch.* 11, 790; BROWN, *Soc.* 83, 993. Mol. Verbrennungswärme bei konst. Druck: 546,57 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343). Spez. Wärme: TIMOFEEJEW, *C.* 1905 II, 429. Kritische Konstanten: YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1219. — Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113, 1118. Dielektrizitätskonstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 314; DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308; LOEWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] 66, 394. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 161. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 322; 9, 133.

*Verhalten in Mischung und als Lösungsmittel.* Äthylacetat löst sich in Wasser bei  $15^\circ$  zu 7,9% (MOORE, ROAF, *C.* 1906 I, 381). 1 l Wasser löst bei  $28^\circ$  0,825 Grammoleküle Äthylacetat (EULER, *Ph. Ch.* 31, 365). Beeinflussung der Wasserlöslichkeit durch andere Verbindungen: FÜHNER, *B.* 42, 888. Löslichkeit in wäßrigen Salzlösungen: EULER, *Ph. Ch.* 31, 360. — 28 Tle. Äthylacetat lösen 1 Tl. Wasser (3. Aufl. dieses Handbuchs, Bd. I, S. 408). In Äthylacetat lösen sich viele anorganische Salze (NAUMANN, *B.* 37, 3601). Lösungsvermögen für verschiedene Salze: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 683; DUKALSKI, *Z. a. Ch.* 53, 330; ATEW, *Ph. Ch.* 54, 121; HERZ, ANDERS, *Z. a. Ch.* 52, 170. Mit einigen Tropfen Wasser versetztes Äthylacetat ist ein Lösungsmittel für Kaliumpermanganat und Bariumpermanganat; 1000 Tle. der violetten Lösung enthalten 1,6 Tle. des ersteren, bezw. 3,7 Tle. des letzteren Salzes (GINZBERG, *B.* 36, 2708). — Äthylacetat bildet konstant siedende Mischungen mit Wasser und mit Alkohol, und zwar Ester + Wasser:  $Kp$ :  $70,45^\circ$ ; Ester + Alkohol:  $Kp$ :  $71,8^\circ$ ; Ester + Alkohol + Wasser:  $Kp$ :  $70,3^\circ$  (WADE, *Soc.* 87, 1665). Viscosität der Mischungen von Äthylacetat mit Benzol: DUNSTAN, *Soc.* 85, 820; *Ph. Ch.* 49, 591. Volumenänderung beim Mischen von Äthylacetat mit Methyljodid: HOLMES, SAGEMAN, *Soc.* 95, 1938. Wärmetönung beim Mischen von Äthylacetat mit verschiedenen organischen Flüssigkeiten: TIMOFEEJEW, *C.* 1905 II, 429. Kryoskopisches Verhalten in Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 61, 285. Mol. Siede-

punkterhöhung: 26,8 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* 18, 512), 27,9 (BECKMANN, *Ph. Ch.* 58, 557).

**Chemisches Verhalten.** Äthylacetat bleibt bei 8–10-stdg. Erhitzen auf 290° unverändert (ENGLER, LOEW, *B.* 26, 1440). Es zerfällt beim Durchleiten durch eine glühende Röhre in Äthylen und Essigsäure (OFFENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 325). Bei 300–350° über Zinkstaub geleitet, liefert Äthylacetat Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Aceton und Äthylen (JAHN, *M.* 1, 698). Zerfällt beim Überleiten über gefällte, unterhalb Rotglut entwässerte Tonerde bei 360° im Sinne der Gleichung:  $2\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2 + \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  (SENDERENS, *C. r.* 146, 1212; *Bl.* [4] 3, 826; *C. r.* 148, 928; *Bl.* [4] 5, 482). Einw. der stillen elektrischen Entladung: LOSANITSCH, *B.* 42, 4398. — Bei der Einw. von Chlor auf siedendes Äthylacetat entsteht etwas Acetylchlorid (SEELIG, *J. pr.* [2] 39, 174). Über die Einw. von Chlor auf Äthylacetat vgl. auch SCHILLERUP, *A.* 111, 129. Phosphorpentachlorid erzeugt bei 150° Äthylchlorid und Acetylchlorid (MICHAEL, *Am.* 9, 213). Beim Erhitzen mit 2 At.-Gew. Brom auf 150° liefert Äthylacetat unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff Äthylbromid und Monobromessigsäure, aber nicht Bromessigester in merklicher Menge (CRAFTS, *C. r.* 56, 708; EPSTEIN, *C. r.* 124, 689). Erhitzt man Äthylacetat mit 4 At.-Gew. Brom auf 160°, so erhält man u. a. Äthylbromid, eine sehr kleine Menge Dibromessigsäure-tribromäthylester und Dibromessigsäure (CARIUS, *B.* 3, 336; STEINER, *B.* 7, 506; ÜRECH, *B.* 13, 1690). — Äthylacetat wird durch Wasser bei gewöhnlicher Temp. langsam in Essigsäure und Äthylalkohol gespalten („verseift“). Die Verseifung wird durch Zusatz von geringen Mengen starker Säuren beschleunigt, in viel höherem Maße durch Zusatz von Basen. Einfluß der Gegenwart wechselnder Mengen KCl, KBr, KI auf die Geschwindigkeit der Verseifung durch Wasser bei 100°: KELLOG, *Am. Soc.* 31, 403, 886. Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: DE HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 13, 563; ROTHMUND, *Ph. Ch.* 20, 174; H. GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 31, 237; FITZGERALD, LAFWORTH, *Soc.* 93, 2174. Geschwindigkeit der Verseifung durch Salpetersäure in Gegenwart von Alkalinitraten: LUNDÉN, *Ph. Ch.* 49, 189; *C.* 1904 II, 692. Geschwindigkeit der Verseifung durch Ätznatron, Ätznatrium, Baryt usw.: WARDE, *B.* 14, 1361; REICHER, *A.* 228, 257; 232, 103; OSTWALD, *J. pr.* [2] 35, 112; ARRHENIUS, *Ph. Ch.* 1, 110; SPOHR, *Ph. Ch.* 2, 203; H. GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* 31, 245; KULLGREN, *Ph. Ch.* 37, 613; WALKER, CRICKTON, *C.* 1906 II, 996; KREMANN, *M.* 27, 619, 624; TRAUTZ, VOLKMANN, *Ph. Ch.* 64, 53. Geschwindigkeit der Verseifung durch Natriumäthylat bei 25°: W. M. FISCHER, *Ph. Ch.* 65, 66. Geschwindigkeit der Verseifung durch Natriumhydroxyd oder Natriumalkoholat in verschiedenen Alkoholen: KREMANN, *M.* 26, 279; vgl. auch KREMANN, *M.* 26, 803. Gasförmige Halogenwasserstoffe (am raschesten HI) spalten Äthylacetat in Essigsäure und Äthylhalogenid (SAPPER, *A.* 211, 178). Die beim Erhitzen von Äthylacetat mit Ätzkalk auf 250° entstehende Masse liefert bei der Behandlung mit Wasser sofort Alkohol und Calciumacetat (BERTHELOT, FLEURIEU, *A. Spl.* 1, 272; vgl. LJUBAWIN, *Ж.* 12, 135); beim Erhitzen mit Ätzkalk in geschlossenen Röhren auf 250–280° wird Buttersäure neben anderen nicht näher untersuchten Produkten gebildet (LJUBAWIN, *Ж.* 12, 135). Äthylacetat wird in alkoholischer Lösung bei Ausschluß von Wasser durch NaSH bei ca. 180° zu Natriumacetat und Äthylmercaptan verseift (AUGER, BILLY, *C. r.* 136, 556; vgl. GÖTTIG, *J. pr.* [2] 33, 91). — Durch Einw. von metallischem Natrium oder von Natriumäthylat auf Äthylacetat entsteht Natriumacetessigester (vgl.: GEUTHER, *J.* 1863, 323; 1866, 5; J. WISLICENUS, *A.* 186, 161, 210; CLAISEN, LOWMAN, *B.* 21, 1154; W. WISLICENUS, *A.* 246, 308; CLAISEN, *A.* 297, 92; *B.* 38, 709; MICHAEL, *B.* 33, 3735; 38, 1922; FRIESNER, *J. pr.* [2] 65, 528; HIGLEY, *Am.* 37, 299, 316; TINGLE, GOSLINE, *Am.* 40, 50, 51, 75; *Am. Soc.* 30, 1874). Auch die Einw. von Natriumamid auf Äthylacetat in Benzol führt zum Acetessigester (TITHERLEY, *Soc.* 81, 1527). — Beim Stehenlassen mit wäbrigem Ammoniak gibt Äthylacetat reichlich Acetamid (vgl. A. W. HOFMANN, *B.* 15, 978). — Äthylacetat wird durch Isoamylalkohol bei Gegenwart von etwas Natrium zum großen Teil in Isoamylacetat übergeführt (PURDIE, *Soc.* 51, 633; P., MARSHALL, *Soc.* 53, 395). Umesterung durch Glycerin in Gegenwart von Natriumhydroxyd: KREMANN, *M.* 29, 32. — Äthylacetat kondensiert sich in Gegenwart von trockenem Natriumäthylat oder von metallischem Natrium mit Aceton zu Natrium-acetylaceton (CLAISEN, EHRHARDT, *B.* 22, 1009). Aus einem Gemisch von Äthylacetat und Äthylformiat in Äther oder Benzol entsteht durch metallisches Natrium der Natrium-formylessigester  $\text{CH}(\text{ONa})\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (W. WISLICENUS, *B.* 20, 2931; W., BINDEMANN, *A.* 318, 27). Läßt man das Rohprodukt der Einw. von Natrium auf Äthylacetat mit Schwefelkohlenstoff reagieren, so entsteht (in geringer Menge) Thiorufinsäuretriäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{S}_2\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (s. bei Schwefelkohlenstoff, Syst. No. 218) (EMMERLING, *B.* 28, 2882). — Die Reaktion mit magnesiumorganischen Verbindungen führt zu tertiären Alkoholen, z. B. mit Phenylmagnesiumbromid zu Methyl-diphenylcarbinol (vgl. MASSON, *C. r.* 135, 533). — Spaltung von Äthylacetat durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* 149, 236.

**Verwendung, Analytisches.** Äthylacetat dient zur Herstellung von Acetessigester, als Lösungsmittel für Schießbaumwolle, Celluloid, als Extraktionsmittel (z. B. bei der Herstellung

coffeinfreien Kaffees), zum Aromatisieren von Fruchtsäften, Limonaden, Bonbons usw., für pharmazeutische Zwecke. — Prüfung auf Reinheit vgl.: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 35; KLAR in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1917], S. 22. Titrimetrische Bestimmung von Gemischen von Alkohol und Essigester durch Oxydation mit Chromsäuregemisch und Zurücktitrieren der unverbrauchten Chromsäure mit Hilfe von Jodkalium und Natriumsulfat: KURILOW, *B.* 30, 741.

Verbindungen von Äthylacetat mit Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren.  $C_4H_8O_2 + 3Cl$ . F:  $-64^\circ$  (MC INTOSH, *Soc.* 87, 791). —  $2C_4H_8O_2 + 3Br$ . Flüssigkeit. Siedet im Vakuum bei  $40-50^\circ$  (SCHÜTZENBERGER, *B.* 6, 71). —  $C_4H_8O_2 + 2Br$ . Flüssigkeit. Zerfällt bei  $140-150^\circ$  in Äthylbromid, Bromessigsäure und HBr (SCHÜTZENBERGER, *B.* 6, 71; vgl. CRAFTS, *A.* 129, 50). —  $C_4H_8O_2 + 3Br$ . F:  $-39^\circ$  (MC INTOSH, *Soc.* 87, 791). —  $C_4H_8O_2 + 2I$  (HILDEBRAND, GLASCOCK, *Am. Soc.* 31, 29). —  $C_4H_8O_2 + 2HCl$ . F:  $-75^\circ$  (MC INTOSH, *Am. Soc.* 28, 589). —  $2C_4H_8O_2 + 3HBr$ . F:  $-40^\circ$  (MC INTOSH, *Am. Soc.* 28, 589). —  $C_4H_8O_2 + HI$ . F:  $-23^\circ$  (MC INTOSH, *Am. Soc.* 28, 589).

Verbindungen von Metallsalzen mit Äthylacetat.  $CaCl_2 + 2C_4H_8O_2$ . Nadeln. Löslich in absol. Alkohol (ALLAIN-LE CANU, *C. r.* 100, 110). Fast unlöslich in Äthylacetat (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 II, 1716; 1907 I, 329). Wird durch Wasser sofort in die Bestandteile zerlegt (A.). —  $MgCl_2 + 2C_4H_8O_2$ . Krystalle (ALLAIN-LE CANU, *C. r.* 102, 363). —  $MgI_2 + 6C_4H_8O_2$ . B. Durch Einw. von Essigester auf das Magnesiumjodid-Ätherat  $MgI_2 + 2(C_4H_8O_2)_2O$  (BLAISE, *C. r.* 139, 1211). Zerfließliche Krystalle. F:  $78,5^\circ$ . Löslichkeit in Äthylacetat: MENSCHUTKIN, *C.* 1906 I, 647, 1328; *Z. a. Ch.* 61, 101. Verdrängung des Äthylacetats in der Doppelverbindung durch andere organische Körper: M., *C.* 1908 I, 1039; *Z. a. Ch.* 62, 47. —  $TiCl_4 + 2C_4H_8O_2$ . Nadeln (aus Essigester) (DEMARÇAY, *C. r.* 76, 1415; *Bl.* [2] 20, 128). —  $TiCl_4 + C_4H_8O_2$ . Krystallinisch (DEMARÇAY, *C. r.* 76, 1415; *Bl.* [2] 20, 128). —  $2TiCl_4 + C_4H_8O_2$ . Gelbe, zu Kugeln vereinigte Nadeln. Wird von Wasser und Alkohol zersetzt (DEMARÇAY, *C. r.* 76, 1415; *Bl.* [2] 20, 127). —  $SbCl_5 + C_4H_8O_2$ . Zerfließliche Nadeln (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* 35, 1116).

Verbindung von Äthylacetat und Äthylalkohol  $C_4H_8O_2 + C_2H_5 \cdot OH$  (?). B. Aus Eisessig und Alkohol beim Kochen mit entwässertem Kupfervitriol (HABERMANN, BREZINA, *J. pr.* [2] 80, 350). Flüssigkeit. Kp:  $70-72^\circ$ . Zerfällt beim Siedepunkt in Essigester und Alkohol. Zersetzt sich auch bei der Einw. von Calciumchlorid, wobei sich der Alkohol mit letzterem verbindet.

$\beta\beta$ -Difluoräthylester, [ $\beta\beta$ -Difluor-äthyl]-acetat  $C_4H_8O_2F_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHF_2$ . B. Aus Difluoräthylalkohol und Acetylchlorid (SWARTS, *C.* 1903 I, 436). — Farblose, im Geruch an Essigester erinnernde Flüssigkeit. Kp:  $106^\circ$ .  $D^{15}_4$ : 1,1781. Schwer löslich in Wasser (S., *C.* 1903 I, 436). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 455,48 Cal. (SWARTS, *C.* 1906 II, 1567; *R.* 25, 425). Verseifungsgeschwindigkeit: S., *C.* 1903 I, 436.

$\beta$ -Chloräthylester, [ $\beta$ -Chlor-äthyl]-acetat  $C_4H_8O_2Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . B. Durch Behandlung von Äthylen mit einer Lösung von unterchloriger Säure in Eisessig (SCHÜTZENBERGER, LIPPMANN, *A.* 138, 325). Man sättigt ein Gemisch äquivalenter Mengen Glykol und Essigsäure mit Chlorwasserstoff und erhitzt auf  $100^\circ$  (SIMPSON, *A.* 112, 148). Aus Glykol und Acetylchlorid in der Kälte (LOURENÇO, *C. r.* 50, 188; *A.* 114, 126; *A. ch.* [3] 67, 260). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Glykolmonoacetat bei  $100^\circ$  (SIMPSON, *A.* 113, 116). Aus Glykolchlorhydrin  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH$  mit Essigsäureanhydrid bei  $110^\circ$  (LADENBURG, DEMOLE, *B.* 6, 1024) oder mit Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (HENBY, *B.* 7, 70). — Kp:  $145^\circ$ ;  $D^{20}_4$ : 1,1783; unlöslich in Wasser (SIMPSON, *A.* 112, 149). — Gibt mit Kali Äthylenoxyd (S., *A.* 113, 116).

$\beta\beta$ -Dichloräthylester, [ $\beta\beta$ -Dichlor-äthyl]-acetat  $C_4H_8O_2Cl_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$ . B. Aus  $\beta\beta$ -Dichloräthylalkohol und Acetylchlorid (DELAÇRE, *C. r.* 104, 1186). — Kp:  $166-168^\circ$ .

$\beta\beta\beta$ -Trichloräthylester, [ $\beta\beta\beta$ -Trichlor-äthyl]-acetat  $C_4H_8O_2Cl_3 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_3$ . B. Aus Trichloräthylalkohol und Acetylchlorid bei  $120-130^\circ$  (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* 210, 68). — Gewürzhaft riechendes Öl. Kp<sub>760</sub>:  $170^\circ$  (korr.) (DELAÇRE, *Bl.* [2] 48, 710); Kp:  $167^\circ$  (Zers.); Kp<sub>18,5</sub>:  $71^\circ$  (G.-Th.).  $D^{15}_4$ : 1,189 (D.);  $D^{15}_4$ : 1,3907 (G.-Th.). — Bei der Behandlung mit Zinkspänen in Alkohol entsteht unsymmetrisches Dichloräthylen und ein Gas (wahrscheinlich Vinylchlorid) (FAWORSKI, JOZITSCH, *Ch.* 30, 998; *C.* 1899 I, 777).

$\beta$ -Bromäthylester, [ $\beta$ -Brom-äthyl]-acetat  $C_4H_8O_2Br = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . B. Aus Glykolmonoacetat und HBr bei  $100^\circ$  (DEMOLE, *A.* 173, 121). Durch Sättigen von Glykoldiacetat mit HBr ohne Kühlung (HENRY, *R.* 20, 244). — Leicht bewegliche Flüssigkeit von süßlich-brennendem Geschmack. Erstarrt im Kältegemisch aus Kohlensäure und Äther zu Nadeln vom Schmelzpunkt  $-13,8^\circ$  (H.). Kp<sub>760</sub>:  $162-163^\circ$  (korr.) (H.).  $D^{20}_4$ : 1,524 (H.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumjodid [ $\beta$ -Jod-äthyl]-acetat, beim Erhitzen mit

Methylalkohol Äthylenmonobromhydrin (H.). Gibt beim Erwärmen mit konz. Natronlauge Äthylenoxyd (D.).

$\beta\beta$ -Dibromäthylester, [ $\beta\beta$ -Dibrom-äthyl]-acetat  $C_4H_9O_2Br_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr_2$ . B. Aus  $\beta\beta$ -Dibromäthylalkohol und Acetylchlorid (DEMOLE, B. 9, 51). — Kp: 193–195°. D<sup>20</sup>: 1,98.

$\beta$ -Jodäthylester, [ $\beta$ -Jod-äthyl]-acetat  $C_4H_9O_2I = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHI$ . B. Glykolmonoacetat oder ein Gemenge von Glykol und Essigsäure wird in der Kälte mit H<sub>2</sub>-Gas gesättigt (SIMPSON, A. 113, 123). Durch Erhitzen von [ $\beta$ -Brom-äthyl]-acetat mit Natriumjodid (HENRY, R. 20, 247). — Farblose, am Licht sich etwas färbende Flüssigkeit von brennendem Geschmack und erfrischendem Geruch (H.). Erstarrt in der Kälte zu Tafeln. Kp<sub>743</sub>: 184°; Kp<sub>60</sub>: 110°; D<sup>20</sup>: 2,441 (H.).

$\beta$ -Nitroäthylester, [ $\beta$ -Nitro-äthyl]-acetat  $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ . B. Aus Nitroäthylalkohol und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (HENRY, C. 1899 I, 1154). — Farblose Flüssigkeit. Kp<sub>30</sub>: 118–119°. D<sup>11</sup>: 1,2132.

$\beta$ -Brom- $\beta$ -nitroäthylester, [ $\beta$ -Brom- $\beta$ -nitro-äthyl]-acetat  $C_4H_8O_4NBr = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot NO_2$ . B. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Bromnitroäthylalkohol (MAAS, C. 1899 I, 179). — Farblose Flüssigkeit. Kp<sub>60</sub>: 138–142°. D<sup>11</sup>: 1,958.

Triazo-äthylester, Triazoäthyl-acetat  $C_4H_7O_2N_3 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_3$ . B. Aus Triazoäthylalkohol und Acetylchlorid in Chloroform (FORSTER, FIERZ, Soc. 93, 1868). — Farblose Flüssigkeit. Kp<sub>20</sub>: 74°. D<sub>25</sub>: 1,126. — Reduktionsmittel und konz. Schwefelsäure spalten Stickstoff ab.

Triäthylester der Orthoessigsäure, Triäthylorthoacetat, Orthoessigsäureäthylester,  $\alpha,\alpha$ -Triäthoxy-äthan  $C_6H_{18}O_3 = CH_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3$ . B. Aus Trichloräthan  $CH_3 \cdot CCl_3$  und Natriumalkoholat bei 100–120°, neben  $C_2H_5Cl(O \cdot C_2H_5)$  (GEUTHER, Z. 1871, 128). Durch Einw. von Alkohol auf Acetiminäther-hydrochlorid (REITTER, HESS, B. 40, 3024). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 142° (G.); Kp<sub>748</sub>: 145–146°; Kp<sub>13</sub>: 41–42° (R., H.). D<sup>22</sup>: 0,94 (G.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 120–130° in Alkohol und Essigsäure (G.).

n-Propyl-ester der Essigsäure, n-Propyl-acetat  $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Kaliumacetat, Propylalkohol und Schwefelsäure (PIERRE, PUCHOT, A. 153, 262). Aus Propyljodid und Silberacetat bei 100° (ROSSI, A. 159, 81; LINNEMANN, A. 161, 31). — Flüssig. F: –92,5° (GUTTMANN, Ann. Soc. 29, 347). Kp<sub>760</sub>: 101,6° (YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1223), 100,8° (SCHUMANN, Ann. d. Physik [N. F.] 12, 41); Kp<sub>758,9</sub>: 101,8° bis 102,2° (R. SCHIFF, A. 220, 109). Siedepunkte bei verschiedenen Drucken: KAHLBAUM, Siedetemp. und Druck in ihren Wechselbeziehungen [Leipzig 1885], S. 66. Dampfdruck: YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1223. D<sub>20</sub>: 0,9093 (GARTENMEISTER, A. 233, 258; vgl. PIERRE, PUCHOT, A. 153, 262; ROSSI, A. 159, 81); D<sub>20</sub>: 0,91016 (YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1223); D<sub>15</sub>: 0,8992 (LINNEMANN, A. 161, 30); D<sub>15,6</sub>: 0,89082 (YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1223); D<sub>20</sub>: 0,8856 (BRÜHL, A. 200, 178); D<sub>100,5</sub>: 0,7917 (R. SCHIFF, A. 220, 109). Ausdehnung: ELSÄSSER, A. 218, 320. 1 Vol. Propylacetat löst sich bei 16° in 60 Vol. Wasser (LINNEMANN, A. 161, 30). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,38235; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,38438; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,39274 (BRÜHL, A. 200, 178). Absorption im ultravioletten Spektrum: MAGINI, R. A. L. [5] 12 II, 359. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, A. 223, 77. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, Ph. Ch. 66, 387. Latente Verdampfungswärme: BROWN, Soc. 83, 993; vgl. R. SCHIFF, A. 234, 343. Kritische Temperatur: YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1223. Magnetische Rotation: PERKIN, Soc. 45, 576. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 164. Dielektrizitätskonstante: LANDOLT, JAHN, Ph. Ch. 10, 314; DRUDE, Ph. Ch. 23, 308; LOEWE, Ann. d. Physik [N. F.] 66, 394. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Barytwasser: TRAUTZ, VOLKMANN, Ph. Ch. 64, 53. Geschwindigkeit der Verseifung durch 1 Mol. Natriumhydroxyd oder Natriumalkoholat in verschiedenen Alkoholen: KEEMANN, M. 26, 279. — Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, C. r. 149, 236.

$MgI_2 + 6C_2H_5O_2$ . B. Durch Vermischen von 6 Mol.-Gew. Propylacetat mit 1 Mol.-Gew. des Äthers  $MgI_2 \cdot 2(C_2H_5)_2O$  und Abdampfen des Äthers (MENSCHUTKIN, C. 1906 I, 647, 1328; Z. a. Ch. 61, 101). Zerfließliche Krystalle. F: 65°.

$\beta$ -Chlor-n-propyl-ester, [ $\beta$ -Chlor-propyl]-acetat  $C_5H_9O_2Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ . B. Man läßt auf 1-Chlor-propanol-(2) Kaliumacetat und auf das so gebildete  $\alpha$ -Monoacetat des Propylenglykols  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  Thionylchlorid einwirken (HENRY, C. 1902 II, 929, 1093). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 152–153°; D<sup>20</sup>: 1,098 (H., C. 1903 II, 486). Unlöslich in Wasser. — Wird durch Methylalkohol in 2-Chlorpropanol-(1) übergeführt (H., C. 1902 II, 929).

$\beta\gamma$ -Dichlor-propyl]-acetat  $C_5H_8O_2Cl_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ . B. Durch Chlorieren von Allylalkohol und Esterifizieren des Produktes mit Essigsäureanhydrid (DE LA ACENA, C. r. 189, 868). — Kp<sub>60</sub>: 115–120°. D<sup>15</sup>: 1,1677.

[ $\beta$ - $\gamma$ -Dibrom-propyl]-acetat  $C_5H_9O_2Br_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ . *B.* Aus  $\alpha$ , $\beta$ -Dibrom-propylalkohol und Essigsäureanhydrid (ASCHAN, *B.* 23, 1827). — Flüssig. Kp: 227—228°.  $D^{16}$ : 1,8281.

[ $\gamma$ -Jod-propyl]-acetat  $C_5H_9O_2I = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2I$ . *B.* Aus dem Acetat des Trimethylenjodhydrins durch Jodnatrium in Methylalkohol (HENRY, *C.* 1897 II, 344). — Dickliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und scharfem Geschmack. Kp<sub>757</sub>: 207—210°. Kp<sub>38-40</sub>: 112—115°.  $D^{13}$ : 2,112.

[ $\gamma$ -Nitro-propyl]-acetat  $C_5H_9O_2N = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$ . *B.* Aus dem Acetat des Trimethylenjodhydrins durch Einw. von  $AgNO_3$  (HENRY, *C.* 1897 II, 337). — Farbloses, dickliches Öl von schwachem Geruch und stechendem Geschmack. Kp<sub>38</sub>: 140—142°.  $D^{16}$ : 1,191. Unlöslich in Wasser.

Isopropylester, Isopropylacetat  $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Isopropyljodid und Silberacetat oder aus Isopropylalkohol, Kaliumacetat und Schwefelsäure (FRIEDEL, *A.* 124, 327). — Kp: 90—93° (FRIEDEL, *A.* 124, 327). Kp<sub>734,3</sub>: 88—91°;  $D^0$ : 0,9166; spez. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 686.

$\beta$ -Chlorisopropylester, [ $\beta$ -Chlor-isopropyl]-acetat  $C_5H_9O_2Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$ . Kp: 149—150° (HENRY, *C.* 1902 II, 1093).

[ $\beta$ - $\beta'$ -Dichlor-isopropyl]-acetat  $C_5H_8O_2Cl_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$ . *B.* Aus Glycerin und Acetylchlorid oder bei mehrtägigem Einleiten von Chlorwasserstoff in ein auf 100° erhitztes Gemisch gleicher Volume Glycerin und Eisessig (BERTHELOT, DE LUCA, *A. ch.* [3] 52, 459). Aus Epichlorhydrin (TRUCHOT, *C. r.* 61, 1171; *A.* 138, 297) oder Dichlorhydrin (HENRY, *B.* 4, 704) und Acetylchlorid bei 100°. Aus Triacetin und Chlorwasserstoff (DE LA ACENA, *C. r.* 139, 868). — Kp: 205° (B., DE L.). Kp<sub>40</sub>: 202—203°;  $D^{11}$ : 1,283 (T.); Kp<sub>40</sub>: 115—120°;  $D^{15}$ : 1,1618 (DE LA A.). — Beim Behandeln mit Natrium in ätherischer Lösung entsteht Allylacetat (BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 493).

[ $\beta$ - $\beta$ -Trichlor-isopropyl]-acetat  $C_5H_7O_2Cl_3 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CCl_3$ . *B.* Aus Trichlorisopropylalkohol und Acetylchlorid (VITORIA, *C.* 1905 I, 345; *R.* 24, 274). — Krystalle. F: 8°. Kp<sub>768</sub>: 180—181°.  $D^{15}$ : 1,353. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.  $n_D$ : 1,46017.

[ $\beta$ -Chlor- $\beta'$ -brom-isopropyl]-acetat  $C_5H_9O_2ClBr = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2Br$  (?). *B.* Aus Glycerin und einem äquivalenten Gemisch von Acetylchlorid und Acetylbromid (BERTHELOT, DE LUCA, *A. ch.* [3] 52, 462). — Kp: 228°.

[ $\beta$ - $\beta'$ -Dibrom-isopropyl]-acetat  $C_5H_8O_2Br_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Br)_2$ . *B.* Aus symm. Dibromisopropylalkohol und Essigsäureanhydrid (ASCHAN, *B.* 23, 1827). Man sättigt Triacetin mit Bromwasserstoff, läßt einige Tage stehen und erhitzt dann in geschlossenen Gefäß im Wasserbade (DE LA ACENA, *C. r.* 139, 867). — Flüssigkeit. Kp: 227—228°;  $D^{16}$ : 1,8248 (ASCHAN); Kp<sub>40</sub>: 130—135°;  $D^{15}$ : 1,5880 (DE LA ACENA). Schwer löslich in Wasser, leichter in ätherhaltigem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Zersetzt sich sehr bald selbst im Dunkeln. Liefert bei der Reduktion mit Zink-Kupfer und Essigsäure Isopropylalkohol.

[ $\beta$ -Nitro-isopropyl]-acetat  $C_5H_9O_2N = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NO_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Nitroisopropylalkohol und Acetylchlorid (HENRY, *Bl.* [3] 13, 1000). — Flüssig. Kp<sub>35</sub>: 120° (H., *Bl.* [3] 15, 1224).  $D^{15}$ : 1,1670 (H., *Bl.* [3] 13, 1000).

[ $\beta$ -Brom- $\beta$ -nitro-isopropyl]-acetat  $C_5H_9O_2NBr = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHBr \cdot NO_2$ . *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Bromnitroisopropylalkohol (MAAS, *C.* 1899 I, 179). — Farblose ölige Flüssigkeit. Kp<sub>48</sub>: 139—141°.  $D^{11}$ : 1,820. Unlöslich in Wasser.

n-Butylester, n-Butyl-acetat  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus n-Butyljodid und buttersaurem Silber (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 170). — Kp<sub>740</sub>: 125,1° (LIEB., *R.*, *A.* 158, 170); Kp: 124,4° (LINNEMANN, *A.* 161, 193).  $D^0$ : 0,9000;  $D^{20}$ : 0,8817;  $D^{40}$ : 0,8659 (LIEB., *R.*);  $D_6^0$ : 0,9016 (GARTENMEISTER, *A.* 233, 259);  $D^{20}$ : 0,8768 (LINN.). Ausdehnung  $V = 1 + 0,0211065 t + 0,002035 t^2 + 0,000211 t^3$  (G.). Spez. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 693. Latente Verdampfungswärme: BROWN, *Soc.* 83, 993. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308; LOEWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] 66, 394. — Geschwindigkeit der Verseifung durch Barytwasser: TRAUTZ, VOLKMAN, *Ph. Ch.* 64, 53. Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* 149, 236.

$\beta$ , $\beta$ , $\gamma$ -Trichlor-n-butyl-ester, [ $\beta$ , $\beta$ , $\gamma$ -Trichlor-butyl]-acetat  $C_6H_9O_2Cl_3 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ . *B.* Aus Trichlorbutylalkohol und Acetylchlorid bei 100—110° (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* 213, 373). — Flüssig. Kp<sub>730</sub>: 217,5°; Kp<sub>70</sub>: 131—132°.  $D^{16}$ : 1,3440.

[ $\beta$ -Nitro-butyl]-acetat  $C_6H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Nitrobutylalkohol und Essigsäureanhydrid (PAUWELS, *C.* 1898 I, 193). — Flüssig. Kp<sub>35</sub>: 130°.  $D^{16}$ : 1,0807.

**Sek.-butyl-ester, sek.-Butyl-acetat**  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus sek.-Butyljodid und Silberacetat (DE LUYNES, *A. ch.* [4] 2, 422). Aus sek. Butylalkohol und Acetylchlorid durch Erhitzen (NORRIS, GREEN, *Am.* 26, 310). — Kp: 111–113° (DE LUYNES); Kp<sub>74</sub>: 111,5–112° (korr.) (N., G.). D<sub>0</sub>: 0,892 (LIEBEN, *A.* 150, 112); D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8648; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,3866 (N., G.).

**Isobutylester, Isobutylacetat**  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Reaktionsprodukt, das man aus Äthylmagnesiumbromid, Isobutylalkohol und Essigsäureanhydrid in Äther erhält, durch Zers. mit Eis (HOUBEN, *B.* 39, 1738). — Kp<sub>760</sub>: 116,3° (SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 12, 41); Kp: 116,5° (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10). Siedepunkte bei verschiedenen Drucken: KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen [Leipzig 1885], S. 87. Dampfdruck bei 20°, 14,1 mm (R., M., *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10). D<sub>0</sub>: 0,89210 (ELSÄSSER, *A.* 118, 325); D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8711 (R., M.); D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8684; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8163 (FALK, *Am. Soc.* 31, 807); D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,7589 (R. SCHIFF, *A.* 220, 109). Ausdehnung: ELSÄSSER, *A.* 218, 325. n<sub>D</sub>: 1,38984; n<sub>D</sub>: 1,39174; n<sub>p</sub>: 1,39656; n<sub>a</sub>: 1,40076 bei 17,6°. Veränderung des Brechungsindex mit der Temperatur: FALK, *Am. Soc.* 31, 807. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* 16, 13. Kompressibilität, Oberflächenspannung: R., M., *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10. Capillarität: R. SCHIFF, *A.* 223, 77. Verdampfungswärme: BROWN, *Soc.* 83, 993; vgl. R. SCHIFF, *A.* 234, 343. Kritische Temperatur: PAWLEWSKI, *B.* 15, 2463. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 166. Dielektrizitätskonstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 314; DEUDE, *Ph. Ch.* 23, 308; LOEWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] 66, 394.

$MgI_2 + 6C_6H_{12}O_2$ . *B.* Durch Vermischen von 6 Mol.-Gew. des Esters mit 1 Mol.-Gew. des Äthers  $MgI_2 + 2(C_2H_5)_2O$  und Abdampfen des Äthers (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 I, 647, 1328; *Z. a. Ch.* 61, 101). Zerfließliche Krystalle. F: 87,5°.

**β-Chlorisobutyl-ester, [β-Chlor-isobutyl]-acetat**  $C_6H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CCl(CH_3)_2$ . Kp: 160–161° (HENRY, *C. r.* 142, 495).

**[β,γ-Dibrom-isobutyl]-acetat**  $C_6H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3)_2$ . *B.* Durch Anlagerung von Brom an Essigsäureisobutenylester (POGORSHELSKI, *Ж.* 36, 1156; *C.* 1905 I, 668). — Kp<sub>15</sub>: 119–120°. D<sub>0</sub>: 1,7542.

**[Trimethylcarbin]-acetat, tert.-Butyl-acetat**  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$ . *B.* Durch Zusammenbringen von (verflüssigtem) Methylpropylen mit Eisessig und ZnCl<sub>2</sub> (KONDAKOW, *Ж.* 25, 451). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Produkt der Reaktion des Methylmagnesiumbromids mit tert.-Butylalkohol (HENRY, *C.* 1907 II, 584; *R.* 26, 444). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp<sub>750</sub>: 95° (H.); Kp: 96° (BUTLEROW, *A.* 144, 7). D<sub>20</sub>: 0,8958; n: 1,39469 (H.).

**[β-Chlor-trimethylcarbin]-acetat, [Chlor-tert.-butyl]-acetat**  $C_6H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2Cl$ . Kp: 153–154° (HENRY, *C. r.* 142, 495).

**[β,β-Dichlor-tert.-butyl]-acetat**  $C_6H_{10}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHCl_2$ . *B.* Aus β,β-Dichlor-tert.-butylalkohol und Acetylchlorid (HENRY, *C. r.* 142, 132). — Kp: 174–175°.

**[β,β,β-Trichlor-tert.-butyl]-acetat, α-Acetoxy-orthoisobuttersäuretrichlorid**  $C_6H_9O_2Cl_3 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$ . *B.* Aus Acetonchloroform mit (1 Mol.) Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (WILLGERODT, DÜRR, *J. pr.* [2] 39, 285). — Flüssig. Kp: 191°.

**n-Amyl-acetat**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus n-Amyljodid und Silberacetat (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 74). — Kp<sub>737</sub>: 148,4°. D<sub>0</sub>: 0,8963; D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,8792; D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,8645 (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 74); Kp: 147,6°; D<sub>0</sub>: 0,8948; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,010378 t + 0,019036 t^2 + 0,014289 t^3$  (GARTENMEISTER, *A.* 233, 260). — Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* 149, 238.

**Methylpropylcarbin-acetat**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Jod-pentan und Silberacetat (WURTZ, *A.* 148, 132). — Kp: 133–135° (WURTZ, *A.* 148, 132), 130–135° (FRIEDEL, *Z.* 1869, 486). D<sub>0</sub>: 0,9222 (WURTZ).

**[Methyl-α,α,β-trichlor-propyl-carbin]-acetat**  $C_7H_{11}O_2Cl_3 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methyl-trichlorpropyl-carbinol und Acetylchlorid (GARZAROLI-THURNLACKH, *A.* 223, 151). — Flüssig. Kp<sub>735</sub>: 227°. D<sub>11</sub><sup>15</sup>: 1,3048.

**[Diäthylcarbin]-acetat**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 3-Jod-pentan und Silberacetat (WAGNER, SAIZEW, *A.* 175, 366). — Kp<sub>741,3</sub>: 132°. D<sub>0</sub>: 0,909; D<sub>0</sub><sup>15</sup>: 0,893.

**Acetat des linksdrehenden Methyläthylcarbinol** (vgl. Bd. I, S. 385), **akt.-Amyl-acetat**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus linksdrehendem Amylalkohol mit Acetylchlorid bei 0° (CHARDIN, SIKORSKY, *C.* 1908 I, 2143). — Kp: 141,2–142°; D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,8803; D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,7609 (CH., S.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4012 (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 280) [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +3,35°; [α]<sub>D</sub><sup>15</sup> = +3,36° (CH., S.); [α]<sub>D</sub><sup>15</sup>: +3,30°; [α]<sub>D</sub><sup>15</sup>: +3,27° (korr. auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung) (GUYE, *Bl.* [3] 25, 549).

**Acetat des inakt. Methyläthylcarbincarbinols**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methyläthylcarbincarbinol und Essigsäureanhydrid bei  $100^\circ$  (LIEBEN, ZHISEL, *M.* 7, 61). —  $K_{p_{14.5}}$ :  $141,6^\circ$  (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,8963.

**[Dimethyläthylcarbin]-acetat, tert.-Amylacetat**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Zusammenbringen von 25 g Trimethyläthylen mit 22 g Eisessig und 5 g  $ZnCl_2$  bilden sich Krystalle  $C_7H_{14}O_2 \cdot C_2H_{11} + 2ZnCl_2 + C_2H_4O_2$ , aus denen Wasser den Dimethyläthylcarbinolester der Essigsäure abscheidet (KONDAKOW, *Ж.* 25, 442). —  $K_{p_{14.5}}$ :  $124-124,5^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,8909;  $D^{10}$ : 0,8738 (FLAVITZKI, *A.* 179, 348). — Zerfällt beim Erhitzen auf oberhalb  $125^\circ$  allmählich in Amylen und Essigsäure; Geschwindigkeit dieses Zerfalls: MENSCHUTKIN, *B.* 15, 2512. Beim Einleiten von Salzsäuregas in den Ester erfolgt schon in der Kälte Spaltung in Essigsäure und tertiäres Amylchlorid (KONOWALOW, *Ж.* 18, 350). Geschwindigkeitskonstanten bei der Zers. durch verschiedene Säuren: K., *Ph. Ch.* 2, 6.

**[Bischlormethyl-äthyl-carbin]-acetat**  $C_7H_{12}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_2Cl)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Bischlormethyl-äthyl-carbinol und Acetylchlorid (HENRY, *C. r.* 142, 132). —  $K_p$ :  $210^\circ$ .

**[Methyl-dibromisopropyl-carbin]-acetat**  $C_7H_{12}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CBr(CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Acetat des Methyl-isopropenyl-carbinols und Brom (KONDAKOW, *Ж.* 17, 299). — Flüssig.

**Isoamyl-acetat**, gewöhnlich schlechthin „Amylacetat“ genannt,  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Reaktionsprodukt, das man aus Isoamylalkohol, Äthylmagnesiumbromid und Acetanhydrid in Äther erhält, durch Zers. mit Eis (HOUBEN, *B.* 39, 1739). — *Darst.* Man erwärmt ein Gemisch von 1 Tl. Isoamylalkohol, 1 Tl. Eisessig und  $\frac{1}{2}$  Tl. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade und fällt nach dem Erkalten mit Wasser (3. Aufl. dieses Handbuchs, Bd. I, S. 409). Technische Gewinnung s. KLAB in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1917], S. 21. — Flüssigkeit von obstartigem Geruch.  $K_{p_{75.4}}$ :  $138,5-139^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 110);  $K_{p_{75.4}}$ :  $142^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 234, 344);  $K_{p_{14.5}}$ :  $138,6^\circ$  (BALBIANO, *B.* 9, 1437).  $D_4^{20}$ : 0,8837 (KOPP, *A.* 94, 297);  $D_4^{10}$ : 0,8762 (MENDELEJEV, *C. r.* 50, 53);  $D_4^{15}$ : 0,8746;  $D_4^{25}$ : 0,8214 (FALK, *Am. Soc.* 31, 808);  $D_4^{30}$ : 0,74295 (R. SCHIFF, *A.* 220, 110). Löst sich in Wasser bei  $15^\circ$  zu 0,25% (MOORE, ROAF, *C.* 1906 I, 381).  $n_D^{20}$ : 1,39796;  $n_D^{25}$ : 1,39991;  $n_D^{30}$ : 1,40481;  $n_D^{40}$ : 1,40925 bei  $21,5^\circ$ ; Veränderung des Brechungsindex mit der Temperatur: FALK, *Am. Soc.* 31, 808. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* 16, 18. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, *A.* 223, 77. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 393. Verdampfungswärme: BROWN, *Sci.* 83, 994; vgl. R. SCHIFF, *A.* 234, 344. Verbrennungswärme: 8020 Cal. per g (ROSENHAIN, *C.* 1906 I, 1572). Kritische Temperatur: BROWN, *Sci.* 89, 313. Dielektrizitätskonstante: LANDOLT, JAHN, *Ph. Ch.* 10, 314; DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 308; LOEWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] 66, 394. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 166. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 322; 9, 133). — Verseifungsgeschwindigkeit: KREMANN, *M.* 26, 318; *Z. El. Ch.* 11, 559; H. GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* 11, 430; Geschwindigkeit der Verseifung durch Barytwasser: TRAUTZ, VOLKMANN, *Ph. Ch.* 64, 53; Geschwindigkeit der Verseifung durch 1 Mol. Natriumhydroxyd oder Natriumalkoholat in verschiedenen Alkoholen: KREMANN, *M.* 26, 279. Isoamylacetat gibt beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf  $240^\circ$  Essigsäureäthylester (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 133, 207); diese Umwandlung erfolgt reichlich bei gewöhnlicher Temperatur, wenn ein wenig Natrium hinzugesetzt wird (PUBDIE, *Soc.* 57, 632; P., MARSHALL, *Sci.* 53, 395). Bei der Reduktion mit Natrium in Amylalkohol entsteht Äthylalkohol in geringer Menge (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 81, 672). — Dient im Gemisch mit anderen Estern zur Fabrikation künstlicher Fruchtessenzen (vgl. A. W. HOFMANN, *A.* 81, 87; ARENDS, *C.* 1896 I, 796); wird zur Herstellung von Zaponlack verwendet, ferner in der Photometrie zur Speisung der HEFNER-Lampe.

$MgI_2 + 6C_7H_{14}O_2$ . *B.* Durch Vermischen von 6 Mol. des Esters mit 1 Mol. des Ätherats  $MgI_2 + 2(C_7H_{14}O)_2$  und Abdampfen des Äthers (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 I, 647, 1328; *Z. a. Ch.* 61, 102). Zerfließliche Krystalle.  $F$ :  $60^\circ$ .

**$\beta$ -Nitroisoamyl-ester, [ $\beta$ -Nitro-isoamyl]-acetat**  $C_7H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Nitroisobutyl-carbinol (Bd. I, S. 405) und Essigsäureanhydrid (SEAW, *C.* 1898 I, 439). — Flüssig.  $K_{p_{25}}$ :  $159-168^\circ$ .  $D^{15}$ : 1,0896.

**[Tert. Butylcarbin]-acetat**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ . *B.* Aus tert.-Butyl-carbinol und Acetylchlorid (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 365). —  $K_p$ :  $126^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,86453.

**[ $\gamma,\gamma'$ -Tribrom-tert.-butyl-carbin]-acetat**  $C_7H_{11}O_2Br_3 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2Br)_3$ . *B.* Aus Pentaerythritetraacetat und HBr-gesättigtem Eisessig bei  $160^\circ$  (PERRIN, SIMONSEN, *Soc.* 87, 861). — Prismen (aus Petroläther).  $F$ :  $44-45^\circ$ . Meist leicht löslich.

**n-Hexyl-acetat**  $C_8H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus n-Hexyl-jodid und Kaliumacetat in Alkohol (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 197). — Flüssigkeit.  $K_{p_{25}}$ :  $169,2^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,8902 (GARTENMEISTER, *A.* 233, 261). Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9864 t + 0,0,16332 t^2 + 0,0,2331 t^3$  (G.).

[Pentabrom-hexyl]-acetat  $C_6H_{11}O_2Br_5 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5Br_5$ . *B.* Aus Hexaacetylmannit mit HBr-gesättigtem Eisessig bei 130–140° (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 87, 862). — Krystalle (aus Petroläther). *F*: 139°.

[Äthylpropylcarbin]-acetat  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *Kp*: 149° bis 151° (OECHSNER DE CONINCK, *Bt.* [2] 25, 9).

Acetat des 2-Chlor-hexanols-(3)  $C_6H_{13}O_2Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CHCl \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Chlor-hexanol-(3) und Acetylchlorid (HENRY, *Bt.* [2] 41, 363). — Flüssig. *Kp*: 188–190°. *D*<sub>20</sub><sup>0</sup>: 1,04.

Acetat des Hexyl-alkohols aus Mannit (vgl. Bd. I, S. 408)  $C_6H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{13}$  (vielleicht nicht einheitlich). Angenehm riechende Flüssigkeit. *Kp*<sub>757</sub>: 155–157° (korr.). *D*<sub>20</sub><sup>0</sup>: 0,8778 (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 150).

Acetat des Hexylalkohols aus Petroleum-Hexylchlorid (vgl. Bd. I, S. 409, No. 5)  $C_6H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{13}$  (vielleicht Gemisch von Acetaten isomerer Hexanole). *B.* Aus Petroleum-Hexylchlorid und Kaliumacetat beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß (PELOUZE, CAHOURS, *A. ch.* [4] 1, 38). — *Kp*: 145°.

Acetat des Hexylalkohols aus „Biäthyläther“ (vgl. Bd. I, S. 409, No. 6)  $C_6H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{13}$  (vielleicht nicht einheitlich). *B.* Man führt „Biäthyläther“  $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_2H_5$  durch HI in Hexyljodid über und behandelt dieses mit Silberacetat und Eisessig (LIEBEN, *A.* 178, 20). — *Kp*: 154–157°.

Acetat des Methylpropylcarbinol  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methylpropylcarbinol und Essigsäureanhydrid bei 110° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 33). — *Kp*<sub>746,3</sub>: 162,2° (korr.). *D*<sub>20</sub><sup>0</sup>: 0,8717.

[Dimethyl-n-propyl-carbin]-acetat  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Kohprodukt der Reaktion zwischen Methylmagnesiumbromid und Methyl-n-propyl-keton (HENRY, *C.* 1907 II, 584; *R.* 26, 442). — Farblose, stark riechende Flüssigkeit. *Kp*<sub>752</sub>: 142–143°. *D*<sub>20</sub><sup>0</sup>: 0,9114. *n*: 1,41433.

[Äthylisopropylcarbin]-acetat  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Äthylisopropylcarbinol beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Ж.* 23, 165). — *Kp*<sub>747</sub>: 148–148,5°. *D*<sub>20</sub><sup>0</sup>: 0,8856; *D*<sub>20</sub><sup>0</sup>: 0,8688.

[Methylisobutylcarbin]-acetat  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Methylisobutylcarbinol beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (KUWSCHINOW, *Ж.* 19, 204). — *Kp*<sub>756,3</sub>: 147° (K.). *Kp*: 147–148° (GUERBET, *C. r.* 149, 131; *C.* 1909 II, 1537). *D*<sub>20</sub><sup>0</sup>: 0,8805 (K.).

[Isoamylcarbin]-acetat, Isohexylacetat  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Amylacetatähnlich riechendes Öl. *Kp*<sub>755</sub>: 159° (GRIGNARD, TISSIER, *C. r.* 134, 108).

Acetat des 2-Chlor-2-methyl-pentanols-(5), [ $\delta$ -Chlor-isohexyl]-acetat  $C_8H_{16}O_2Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CCl(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-tetramethylenlykylol  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  und Acetylchlorid (HENRY, *C. r.* 143, 1223). — Bewegliche, unangenehm riechende Flüssigkeit. *Kp*<sub>747</sub>: 190° (HCl-Entwicklung); *Kp*<sub>70</sub>: 132°.

Acetat des 2,3-Dibrom-2-methyl-pentanols-(5), [ $\gamma,\delta$ -Dibrom-isohexyl]-acetat  $C_8H_{14}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr(CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Acetat des 2-Methyl-penten-(2)-ols-(5) und Brom in Chloroform (VAN AERDE, *C.* 1909 I, 832; *R.* 28, 179). — Zähflüssigkeit. *D*<sub>20</sub><sup>0</sup>: 1,551.

Acetat des 4-Nitro-2-methyl-pentanols-(5), [ $\beta$ -Nitro-isohexyl]-acetat  $C_8H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-2-methyl-pentanol-(5) und Acetylchlorid (MOUSSET, *C.* 1902 I, 399). — Gelbliche Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. *D*<sub>15</sub><sup>0</sup>: 1,059.

[Methyldiäthylcarbin]-acetat  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methyldiäthylcarbinol und Essigsäureanhydrid bei 100° (REFORMATSKI, *J. pr.* [2] 36, 343). — *Kp*: 148° (korr.). *D*<sub>20</sub><sup>0</sup>: 0,8834; *D*<sub>25</sub><sup>0</sup>: 0,8789; *D*<sub>20</sub><sup>0</sup>: 0,8767; *D*<sub>25</sub><sup>0</sup>: 0,8721.

[Methyl-tert.-butyl-carbin]-acetat, Pinakolinalkohol-acetat  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_3$ . *B.* Aus Pinakolinalkohol und Acetylchlorid (DELACRE, *Bt.* [3] 35, 1093; [4] 1, 457; HENRY, *C.* 1906 II, 1178). — *Kp*<sub>757</sub>: 143° (H.). *C.* 1906 I, 997; *R.* 25, 146).

[Tert.-butyl-äthyl]-acetat  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ . *B.* Aus dem Alkohol  $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  mit Acetylchlorid (DELACRE, *C.* 1906 I, 1233). Aus dem Bromid  $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$  mit Kaliumacetat (DELACRE, *C.* 1906 I, 1233). — *Kp*: 153–157°.

[Dimethyl-isopropyl-carbin]-acetat  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Dimethylisopropylcarbinol mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (DELACRE, *Bt.* [4] 1, 457). Man behandelt Dimethylisopropylcarbinol mit Methylmagnesiumbromid in Äther und fügt, nachdem Methan entwichen ist, Essigsäureanhydrid zur äther. Lösung (HENRY, *C.* 1907 II, 584; *R.* 26, 440; vgl. H., *C. r.* 144, 553 Anm.). Durch Einw.

von Silberacetat auf das Hexyljodid, welches aus Pinakolinalkohol und Jodwasserstoff entsteht (FRIEDEL, SILVA, *C. r.* 76, 229; vgl. DELACRE, *Bl.* [3] 35, 1093; HENRY, *R.* 26, 442). Aus Tetramethyläthylen, Essigsäure und  $ZnCl_2$  (KONDAKOW, *J. pr.* [2] 48, 485). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch (K.).  $Kp_{760}$ : 142–143° (H., *R.* 26, 441; *C.* 1907 II, 584);  $Kp_{767}$ : 143° (K.);  $Kp$ : 140–143° (FR., S.).  $D_{20}^0$ : 0,9226; Brechungsindex: 1,41831 (H., *C.* 1907 II, 584). Molekularrefraktion: H., *R.* 26, 441.

[Dimethyl-dibromisopropyl-carbin]-acetat  $C_6H_{14}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2Br$ . *B.* Man behandelt Dimethyl-isopropenyl-carbinol mit Brom und erhitzt das entstandene Bromadditionsprodukt mit Essigsäureanhydrid (CHUPOTSKY, MARIUZA, *Ж.* 21, 433). —  $Kp$ : 140–145°.

*n*-Heptyl-acetat  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Heptyljodid. Kaliumacetat und Eisessig bei 180° (CROSS, *A.* 189, 4). —  $Kp_{758,5}$ : 191,5° (C.).  $D_{20}^0$ : 0,8891 (GARTENMEISTER, *A.* 233, 262);  $D_{16}^{16}$ : 0,874 (C.). Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9409 \cdot t + 0,0,15161 \cdot t^2 + 0,0,18732 \cdot t^3$  (G.).

[Methylpentylcarbin]-acetat  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Hepten-(1) und Eisessig bei 200° (BÉHAL, DESGREZ, *C. r.* 114, 676). —  $Kp$ : 169–171° (SCHORLEMMER, *A.* 188, 254), 171–173° (B., D.).

[Dipropylcarbin]-acetat  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_3H_7)_2$ . *B.* Aus Dipropylcarbinol und Essigsäureanhydrid bei 150° (USTINOW, SAIZEW, *J. pr.* [2] 34, 470). —  $Kp$ : 170–172°;  $D_{20}^0$ : 0,8742;  $D_{25}^{25}$ : 0,8601.

Acetat des 1.2.6.7-Tetrabrom-heptanols-(4)  $C_9H_{14}O_2Br_4 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br)_2$ . *B.* Aus dem Acetat des Diallylcarbinols und Brom in Äther (SAIZEW, *A.* 185, 137). — Sirupöse Flüssigkeit.

[Propylisopropylcarbin]-acetat  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_3H_7) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Alkohol und Acetylchlorid (MUSER, *C.* 1907 I, 1313). — Flüssigkeit.  $Kp_{75,5}$ : 162–163°.  $D_{20}^0$ : 0,877.

[Äthylisobutylcarbin]-acetat  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{750}$ : 162–164° (WAGNER, *Ж.* 16, 287).

[Methylisoamylcarbin]-acetat  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp$ : 166–168°.  $D_{16}^{16}$ : 0,8595 (ROHN, *A.* 190, 312).

Acetat des 2-Methyl-hexanols-(6)  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{760}$ : 183–185°.  $D_{20}^0$ : 0,8861;  $D_{16}^{16}$ : 0,8757.  $n_D$ : 1,41739 (GRIGNARD, *C. r.* 136, 1261; *Bl.* [3] 29, 948).

[Methyläthylpropylcarbin]-acetat  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp$ : 158–159° (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 432).

[Triäthylcarbin]-acetat  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)_3$ .  $Kp$ : 160–163° (BARATAJEW, SAIZEW, *J. pr.* [2] 34, 465).

[Diisopropylcarbin]-acetat  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2]_2$ .  $Kp_{752}$ : 159,7°.  $D_{20}^0$ : 0,8856;  $D_{16}^{16}$ : 0,8676 (POLETAJEW, *B.* 24, 1311).

[Pentamethyläthyl]-acetat  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_3$ . *B.* Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Reaktionsprodukt aus Pinakolin und Methylmagnesiumbromid (HENRY, *C.* 1907 II, 584; *R.* 26, 446). — Bewegliche Flüssigkeit von schwachem Camphergeruch und bitterem scharfem Geschmack.  $F$ : –55°.  $Kp_{760}$ : 158–160°;  $Kp_{90}$ : 97°.  $D_{20}^0$ : 0,8906. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln.  $n$ : 1,42611.

*n*-Octyl-acetat  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . *V.* Bildet den Hauptbestandteil des Öles der Früchte von *Heracleum spondylium* (ZINCKE, *A.* 152, 2). — *B.* Aus *n*-Octylalkohol und Essigsäureanhydrid (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 136, 1677; *Bl.* [3] 31, 673). Aus Octyljodid mit Silberacetat (GARTENMEISTER, *A.* 233, 262). —  $Kp_{760}$ : 210° (G.);  $Kp_{15}$ : 98° (BOU., BL.).  $D_{20}^0$ : 0,8847 (G.).  $D_{16}^{16}$ : 0,885 (BOU., BL.). Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9323 \cdot t + 0,0,12043 \cdot t^2 + 0,0,19892 \cdot t^3$  (G., *A.* 233, 262). Magnetische Rotation: PERKIN, *Noc.* 45, 576.

[Methylhexylcarbin]-acetat, Capryl-acetat  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Caprylalkohol des Ricinusöls mit Essigsäure und Chlorwasserstoff (BOURS, *A. ch.* [3] 44, 135). Aus 1 Mol.-Gew. Caprylen (Bd. I, S. 221) und 5 Mol.-Gew. Eisessig bei 300° (BÉHAL, DESGREZ, *C. r.* 114, 676). —  $Kp$ : 193° (BOU.), 189–190° (Bé., D.). — Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* 149, 236.

Chlorcapryl-acetat  $C_{10}H_{19}O_2Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_9H_{18}Cl$  (vielleicht Gemisch von Isomeren). *B.* Aus Caprylen und einer Lösung von  $HClO$  in Essigsäure (DE CLERMONT, *A.* 152, 322). —  $Kp$ : 225°.  $D_{20}^0$ : 1,026;  $D_{16}^{16}$ : 1,011. — Gibt beim Erhitzen mit Kali auf 180° Octylenoxyd  $C_8H_{16}O$ .

[Isopropylbutylcarbin]-acetat  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Isopropylbutylcarbinol und Acetylchlorid (MUSER, *C.* 1907 I, 1313). — Flüssigkeit.  $Kp$ : 172°.  $D_{20}^0$ : 0,875.  $n_D$ : 1,41664.

[Propyl-isobutyl-carbin]-acetat  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Flüssigkeit.  $Kp_{768}$ : 178°;  $D_{18}^{20}$ : 0,880;  $n_D^{20}$ : 1,41554 (MUSET, *C.* 1907 I, 1313).

[Äthyl-isoamyl-carbin]-acetat  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp$ : 184–185°;  $D_{20}^{20}$ : 0,8554;  $n_D^{20}$ : 1,41602 (BUELENS, *C.* 1909 I, 832; *R.* 28, 114).

Acetat des 2-Methyl-heptanols-(6)  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{768}$ : 187–188°;  $D_{20}^{20}$ : 0,8494;  $n_D^{20}$ : 1,4137 (BUELENS, *C.* 1909 I, 832; *R.* 28, 116).

[Methyldipropylcarbin]-acetat  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ .  $Kp_{768}$ : 174–176°;  $D_{20}^{20}$ : 0,8738;  $D_{25}^{20}$ : 0,8588 (GORTALOW, SAIZEW, *J. pr.* [2] 33, 205).

[Diäthylpropylcarbin]-acetat  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp$ : 176° bis 178° (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 441).

[Dimethylisoamylcarbin]-acetat  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Nach Cedernholz riechende Flüssigkeit.  $Kp_{746}$ : 171–173° (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 623).

Acetat des linksdrehenden Methyl-n-heptyl-carbinols  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methyl-n-heptylcarbinol durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (POWER, LEES, *Soc.* 81, 1592). — Farblose, angenehm riechendes Öl.  $Kp$ : 213–215°.  $D_{16}^{20}$ : 0,8605.  $\alpha_D^{20}$ : –3,3° (im 50 mm-Rohr).

Acetat des inaktiven Methyl-n-heptyl-carbinols  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Brom-nonan und Silberacetat in Äther (VAN GYSEGEM, *C.* 1907 I, 530). — Farblose Flüssigkeit mit Fruchtgeruch.  $Kp_{762}$ : 214–215°.  $D_{20}^{20}$ : 0,8804.  $n$ : 1,42251.

[Äthyl-n-hexyl-carbin]-acetat  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Äthyl-n-hexyl-carbinol und Acetylchlorid (GÉRARD, *C.* 1907 I, 1398; vgl. WAGNER, *JK.* 16, 307). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $Kp_{761}$ : 203° bis 204°.  $D_{20}^{20}$ : 0,8321.

[n-Propyl-n-amy-l-carbin]-acetat  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Propyl-n-amy-l-carbinol und Acetylchlorid (PEXSTERS, *C.* 1907 I, 1398). — Flüssigkeit von angenehm äther. Geruch.  $Kp_{767}$ : 199–200°.  $D_{20}^{20}$ : 0,8531.

[Di-n-butyl-carbin]-acetat  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ . Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $Kp_{770}$ : 205°.  $D_{20}^{20}$ : 0,850 (MALENGREAU, *C.* 1907 I, 1398).

[Butyl-isobutyl-carbin]-acetat  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{768}$ : 195°.  $D_{20}^{20}$ : 0,859 (MALENGREAU, *C.* 1907 I, 1399).

[Äthyldipropylcarbin]-acetat  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ .  $Kp$ : 188° bis 192°;  $D_{20}^{20}$ : 0,8795;  $D_{25}^{20}$ : 0,8697 (TSCHEBOTAREW, SAIZEW, *J. pr.* [2] 33, 199).

Acetat des 2,4-Dimethyl-heptanols-(6)  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 201–202° (korr.) (GUERBET, *C. r.* 149, 131; *C.* 1909 II, 1537).

[Di-isobutyl-carbin]-acetat  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)]_2$ . Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch.  $Kp_{760}$ : 183°;  $Kp_{88}$ : 122–123° (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 622).

Acetat des Nonylalkohols aus Petroleum-Nonylchlorid (vgl. Bd. I, S. 425)  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_9H_{19}$  (vielleicht Gemisch von Isomeren).  $Kp$ : 208–212° (PELOUZE, CAHOURS, *A. ch.* [4] 1, 62; *J.* 1863, 529).

n-Decyl-acetat  $C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$ . *B.* Aus n-Decylchlorid mit Kalium-acetat (SCHULTZ, *B.* 42, 3611). — *Darst.* In eine Lösung von 1 Tl. Caprinaldehyd in 10 Tln. Eisessig trägt man allmählich 3–4 Tle. Zinkstaub ein, erhitzt das Gemisch eine Woche lang zum gelinden Sieden und fällt dann mit Wasser; der gefällte Ester wird unter vermindertem Druck rektifiziert (KRAFFT, *B.* 16, 1717). — Flüssig. Erstarrt bei starker Abkühlung kristallinisch (K.).  $Kp_{720}$ : 187–190° (SCH.);  $Kp_{15}$ : 125–126° (K.). Löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Wasser (SCH.). — Ist gegen siedende alkoh. Kalilauge sehr resistent (SCH.).

Acetat eines Bromdecanols  $C_{12}H_{23}O_2Br = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Br) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1,2-Dibrom-decan und 1 Mol.-Gew. Silberacetat (GROSJEAN, *B.* 25, 480). — Flüssig.  $Kp_{15}$ : 146–147°.

Acetat des 2-Methyl-nonanols-(1)  $C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . Flüssigkeit.  $Kp$ : 238–240°;  $D_{20}^{20}$ : 0,8812;  $D_{15}^{20}$ : 0,8705 (GUERBET, *C. r.* 135, 174).

[Diäthylisoamylcarbin]-acetat  $C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{14}$ : 93–94° (GRIGNARD, *C. r.* 138, 153; *Bt.* [3] 31, 753).

Acetat des „Diamylalkohols“, [ $\beta$ -Isopropyl- $\beta$ -isoamyl-äthyl]-acetat  $C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. NEF, *A.* 318, 157.  $Kp$ : 219,5°;  $D_{20}^{20}$ : 0,883 (BOZODIN, *J.* 1864, 338);  $Kp$ : 218–220° (korr.);  $Kp_{80}$ : 132–133°;  $D_{20}^{20}$ : 0,8701 (GUERBET, *C. r.* 128, 1003).

[Methyl-n-nonyl-carbin]-acetat  $C_{13}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ .  $K_{P_{11}}$ : 147–149° (MANNICH, *B.* 35, 2144);  $K_{P_{11}}$ : 122° (HOUBEN, *B.* 35, 3591).

n-Dodecyl-acetat  $C_{14}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$ . Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen.  $K_{P_{15}}$ : 150,5–151,5° (KRAFFT, *B.* 16, 1719).

[Methyldiisocamylcarbin]-acetat  $C_{14}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ .  $K_{P_{16}}$ : 120°;  $D_{20}^{25}$ : 0,864;  $[n]_D^{20}$ : 1,43191 (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 624).

n-Tetradecyl-acetat  $C_{16}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$ . F: 12–13°.  $K_{P_{16}}$ : 175,5° bis 176,5° (KRAFFT, *B.* 16, 1720).

[ $\beta$ -n-Amyl- $\beta$ -n-heptyl-äthyl]-acetat  $C_{16}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . Bleibt bei –10° flüssig.  $K_P$ : 275–280° (PERKIN, *B.* 15, 2811).  $D_{15}^{15}$ : 0,8559;  $D_{20}^{25}$ : 0,8476 (P., *Soc.* 43, 77).

n-Pentadecyl-acetat  $C_{17}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . Wachsartig. F: 10–11°.  $K_{P_{16}}$ : 230° (PANIC, *M.* 15, 13).

n-Hexadecyl-acetat, Cetyl-acetat  $C_{18}H_{36}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$ . Nadeln. F: 18,5° (BECKER, *A.* 102, 220), 22–23° (KRAFFT, *B.* 16, 1721).  $K_{P_{16}}$ : 220–225° (DOLLFUS, *A.* 131, 285);  $K_{P_{15}}$ : 199,5–200,5° (K.).  $D_{20}^{20}$ : 0,858 (D.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (K.). Molekulare Verbrennungswärme: 2720,3 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 421). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576.

n-Octadecyl-acetat  $C_{20}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{17} \cdot CH_3$ . F: 31°.  $K_{P_{15}}$ : 222–223° (KRAFFT, *B.* 16, 1722).

Acetat des Trikosanols-(12), [Di-undecylcarbin]-acetat  $C_{22}H_{44}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH([CH_2]_{10} \cdot CH_3)_2$ . Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 34–35°. (KIPPING, *Soc.* 57, 985).

Ceryl-acetat (vgl. Bd. I, S. 432)  $C_{26}H_{52}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_{26}H_{53}$  (?). Zur Zusammensetzung vgl. HENRIQUES, *B.* 30, 1415. Krystalle (aus Benzin) (HEN., *B.* 30, 1418). F: 65° (BENEDIKT, ULZER, *M.* 9, 581), 63,5° (HEN.), 64,3° (HOFFMEISTER, *B.* 36, 1053).

Acetat des Alkohols  $C_{27}H_{54}O$  aus dem Wachse von *Ficus gummiflua* (vgl. Bd. I, S. 432)  $C_{29}H_{58}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_{27}H_{55}$ . Undeutlich krystallinisch. F: 57° (KESSEL, *B.* 11, 2114).

Myricyl-acetat  $C_{33}H_{66}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{61}$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 73° (GASCARD, *Bl.* [3] 11, 186), 70° (BENEDIKT, ULZER, *M.* 9, 581), 75° (MATTHES, SANDER, *Ar.* 246, 169).

Acetat des Hentriacontanols-(16)  $C_{33}H_{66}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH([CH_2]_{14} \cdot CH_3)_2$ . Pulver. F: 47–49° (KIPPING, *Soc.* 57, 987).

Acetat des Psyllostearylalkohols (vgl. Bd. I, S. 433)  $C_{35}H_{70}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_{33}H_{67}$ . Voluminöse Masse (aus Aceton) (SUNDWIK, *H.* 53, 367).

#### b) Acetate ungesättigter Monoxy-Verbindungen.

[ $\beta$ -Brom-vinyl]-acetat  $C_4H_5O_2Br = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH:CHBr$ . *B.* Bei zweitägigem Erhitzen von 1 Mol. Gew. Acetylenbromid  $C_2H_2Br_2$  mit 2 Mol. Gew. Kaliumacetat auf 150° bis 170° im Druckrohr (SSABANEJEW, *A.* 216, 272). Das Produkt wird mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand so lange mit absolutem Alkohol destilliert, bis das Destillat sich nicht mehr auf Zusatz von Wasser trübt. Der Rückstand scheidet nach längerem Stehen über  $H_2SO_4$  und Kali feste Nebenprodukte ab und besteht dann aus Bromvinylacetat. — Schwach wie Essigäther riechende Flüssigkeit. Erstarrt etwas über 0° krystallinisch. Wird von Brom heftig angegriffen; mäßigt man die Einw. durch Verdünnen mit Äther, so resultiert eine nicht destillierbare Flüssigkeit  $C_4H_4O_2Br_2$ , die bei etwa 0° erstarrt.

Allyl-acetat  $C_5H_8O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$ . *B.* Aus Allyljodid und Silberacetat (ZININ, *A.* 96, 361). —  $K_{P_{72,5}}$ : 103,5–104° (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 386);  $K_{P_{73,5}}$ : 103–103,5° (R. SCH., *A.* 220, 109);  $K_{P_{73,5}}$ : 103–104° (BRÜHL, *A.* 200, 179);  $K_{P_{71,2}}$ : 100–102° (PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 663);  $K_P$ : 105° (Z.; vgl. CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 295).  $D_0$ : 0,9376 (PR., H.);  $D_{15}^{15}$ : 0,9276 (B.);  $D_{15}^{15}$ : 0,8220 (R. SCH., *A.* 220, 109).  $n_D^{20}$ : 1,40205;  $n_D^{25}$ : 1,40488;  $n_D^{30}$ : 1,41561 (B.). Absorption im ultravioletten Spektrum: MAGINI, *R. A. L.* [5] 12 II, 359. Spezifische Zähigkeit: PR., H. Verbrennungswärme: 6558,28 Cal. pro gr. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 132). Wahre spez. Wärme bei t°: 0,4305 + 0,0,88 t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 386, 389). Wärmetönung bei der Addition von Brom: LUGININ, KABLUKOW, *C.* 1907 II, 133.

[ $\gamma$ -Chlor-allyl]-acetat  $C_5H_7O_2Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CHCl$ . *B.* Aus  $\beta$ -Epidichlorhydrin  $CH_2Cl \cdot CH:CHCl$  und Kaliumacetat (MARTYNOW, *B.* 6, 1318). —  $K_P$ : 156–159°.

[ $\beta$ -Chlor-allyl]-acetat  $C_5H_7O_2Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CCl:CH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Epidichlorhydrin  $CH_2Cl \cdot CCl:CH_2$  und Kaliumacetat (HENRY, *B.* 5, 454). —  $K_P$ : 145° (H., *Bl.* [2] 39, 526).

[ $\gamma$ -Brom-allyl]-acetat  $C_5H_7O_2Br = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CHBr$ .  $K_{p_{760}}$ : 175—177° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 245).

[ $\beta$ -Brom-allyl]-acetat  $C_5H_7O_2Br = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CBr : CH_2$ . *B.* Aus  $CH_2Br \cdot CBr : CH_2$  und alkoholischem Kaliumacetat (HENRY, *B.* 5, 453; *A. ch.* [7] 11, 245). — Flüssigkeit.  $K_{p_{765}}$ : 157—158° (L.);  $K_p$ : 163—164° (H.).  $D^{12}$ : 1,57 (H.).

[ $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-allyl]-acetat  $C_5H_6O_2Br_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CBr : CHBr$ . Flüssig.  $K_{p_{20}}$ : 106° bis 109° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 261).

[ $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ -Trijod-allyl]-acetat  $C_5H_5O_2I_3 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CI : CI_2$ . *B.* Aus  $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ -Trijod-allylalkohol (Bd. I, S. 440) und Acetylchlorid (LESPIEAU, *Bl.* [4] 3, 640). — Krystalle (aus Essigsäure).  $F$ : 41—41,5°.

Acetat des Buten-(1)-ols-(4), [Allylcarbin]-acetat  $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ .  $K_{p_{750}}$ : 125°;  $D_4^{20}$ : 0,934 (WAGNER, GINZBERG, *B.* 27, 2437).

Acetat des 2-Brom-buten-(1)-ols-(4)  $C_6H_9O_2Br = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr : CH_2$ . *B.* Aus 2,4-Dibrom-buten-(1) und Kaliumacetat (LESPIEAU, PARISELLE, *C. r.* 146, 1036). —  $K_{p_{15}}$ : 75—78°.

Acetat des 1,1,2-Trijod-buten-(1)-ols-(4)  $C_6H_7O_2I_3 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CI : CI_2$ . *B.* Aus 1,1,2-Trijod-buten-(1)-ol-(4) und Acetylchlorid (LESPIEAU, PARISELLE, *C. r.* 146, 1037). — Krystalle (aus verd. Essigsäure).  $F$ : 51—52°.

Acetat des Buten-(2)-ols-(1), Crotyl-acetat  $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Angenehm riechende Flüssigkeit.  $K_p$ : 128—129°.  $D^{20}$ : 0,9338. Schwer löslich in Wasser (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 249).

[ $\beta$ -Chlor-crotyl]-acetat  $C_6H_9O_2Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CCl : CH \cdot CH_3$ . Obstartig riechendes Öl.  $K_{p_{41,1}}$ : 168—169°. Wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und Chloroform (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* 213, 379).

Acetat des 2-Methyl-propen-(1)-ols-(3), [Isopropenyl-carbin]-acetat  $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$ . *B.* Isobutenylchlorid  $CH_2Cl \cdot C(CH_3) : CH_2$  wird mit Kaliumacetat auf 150° in zugeschmolzener Röhre erhitzt (POGORSHELSKI, *Ж.* 36, 1155; *C.* 1905 I, 668). —  $K_{p_{767}}$ : 123—125° (P.);  $K_p$ : 120° (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 502; *B.* 17 Ref., 414).  $D_4^{20}$ : 0,9360 (P.).

Acetat des 1-Chlor-2-methyl-propen-(1)-ols-(3)  $C_6H_9O_2Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CHCl$ . *B.* Bei vierstündigem Erhitzen von Kaliumacetat und Eisessig mit  $CH_2Cl \cdot C(CH_3) : CHCl$  auf 140° (POGORSHELSKI, *Ж.* 36, 1170; *C.* 1905 I, 668). —  $K_{p_{784}}$ : 176—178°.  $D_4^{20}$ : 1,1321;  $D_4^{25}$ : 1,1111.

Acetat des 1-Brom-2-methyl-propen-(1)-ols-(3)  $C_6H_9O_2Br = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CHBr$ . *B.* Aus 1,2,3-Tribrom-2-methyl-propan und Kaliumacetat in Eisessig (POGORSHELSKI, *Ж.* 36, 1492; *C.* 1905 I, 797). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $K_{p_{766}}$ : 193—194°;  $K_{p_{118}}$ : 96—97°.  $D_4^{20}$ : 1,4278;  $D_4^{25}$ : 1,3997.

Acetat des Penten-(1)-ols-(3), [Vinyläthylcarbin]-acetat  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH : CH_2$ . Flüssig.  $K_{p_{748,3}}$ : 132°.  $D_4^{20}$ : 0,913;  $D_4^{25}$ : 0,893. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf (WAGNER, *Ж.* 16, 321; *B.* 17 Ref., 316).

Acetat des Penten-(1)-ols-(4), [Methylallylcarbin]-acetat  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ .  $K_{p_{743}}$ : 133°.  $D_4^{20}$ : 0,911;  $D_4^{25}$ : 0,891 (WAGNER, KUWSCHINOW, *B.* 27, 2434).

Acetat der Enolform des Diäthylketons  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Diäthylketon, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohr auf 205—215° (HÄNCU, *B.* 42, 1054; 43, 1193; vgl. OSTROGOVICH, *B.* 42, 3186; *C.* 1910 I, 729). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $K_p$ : 124—125°. — Durch heiße alkoh.  $n_{10}$ -Kalilauge wird Diäthylketon zurückgebildet.

Acetat des Penten-(2)-ols-(4), [Methylpropenylcarbin]-acetat  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Flüssig.  $K_{p_{751}}$ : 136—137° (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 622);  $K_p$ : 138° (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 984).

Acetat des 3-Chlor-penten-(2)-ols-(4)  $C_7H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CCl : CH \cdot CH_3$ . Obstartig riechende Flüssigkeit.  $K_{p_{734,4}}$ : 172—173°. Schwerer als Wasser (GARZAROLLI-THURNLACKH, *A.* 223, 159).

Acetat des Penten-(2)-ols-(5)  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Flüssig.  $K_p$ : 145—146°;  $D^{20}$ : 0,8326 (DEMJANOW, *Ж.* 25, 671).

Acetat des 2-Methyl-buten-(1)-ols-(3), [ $\alpha$ , $\beta$ -Dimethyl-allyl]-acetat  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH_2$ . Flüssig.  $K_{p_{766,2}}$ : 130—131° (KONDAKOW, *Ж.* 17, 299; *B.* 18 Ref., 661).

Acetat des 2-Methyl-buten-(1)-ols-(4), [ $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-allyl]-acetat  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot (CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2)$ . Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp:  $152^\circ$  (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 662).

Acetat des 2-Methyl-buten-(3)-ols-(2), [ $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-allyl]-acetat  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : CH_2$ . Kp:  $120-121^\circ$  (GADZIATSKI, *J.* 1887, 700).

Acetat der Enolform des Isovaleraldehyds  $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Druckrohr auf ca.  $200^\circ$  (SEMMLER, *B.* 42, 2014). — Öl. Kp<sub>760</sub>:  $127-133^\circ$ . D<sup>20</sup>: 0,8818.  $n_D$ : 1,41655.

Acetat des Hexen-(1)-ols-(4), [Äthylallylcarbin]-acetat  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . Flüssig. Kp:  $150-152^\circ$ . D<sup>18</sup>: 0,891 (FOURNIER, *Bl.* [3] 11, 125).

Acetat des Hexen-(1)-ols-(5), [Methyl-allylomethyl-carbin]-acetat  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . Über die Konstitution vgl. SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 20. B. Aus Diallyldihydrojodid mit Silberacetat (WURTZ, *A. ch.* [4] 3, 171). — Kp:  $147-149^\circ$  (CROW, *A.* 201, 44),  $150-160^\circ$  (W.).  $157-158^\circ$  (MARKOWNIKOW, KABLUKOW, *Ж.* 13, 355; *B.* 14 Ref., 1711). D<sup>0</sup>: 0,912 (W.).

Acetat des Hexen-(2)-ols-(4), [Äthylpropenylcarbin]-acetat  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp:  $153-155^\circ$  (REIF, *B.* 39, 1603; 41, 2742).

Acetat des 2-Methyl-penten-(2)-ols-(5)  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . Farblose Flüssigkeit. Kp:  $165-175^\circ$ ; D<sup>20</sup>: 0,9183;  $n_D$  = 1,4308 (VAN AERDE, *C.* 1909 I, 832; *R.* 28, 175).

Acetat des 2-Methyl-penten-(4)-ols-(2), [Dimethyl-allyl-carbin]-acetat  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . Kp:  $137,5^\circ$  (korr.). D<sup>0</sup>: 0,9007; D<sup>15</sup>: 0,8832 (M. und A. SATZEW, *A.* 185, 155).

Acetat des 3-Methyl-penten-(2)-ols-(4)  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : CH_3$ . Flüssigkeit von angenehm süßlichem Geruch. Kp:  $153-155^\circ$  (ABELMANN, *B.* 40, 4589).

Acetat des 2,2-Dimethyl-buten-(3)-ols-(1)  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : CH_2$ . Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp:  $149^\circ$  (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 121).

Acetat des 2,3-Dimethyl-buten-(1)-ols-(3), [Dimethylisopropenylcarbin]-acetat  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2$ . Kp:  $140-145^\circ$  (CHUPOTSKY, MARIUZA, *Ж.* 21, 433).

Acetat des Alkohols  $C_6H_{11}OCl$  (vgl. Bd. I, S. 446, No 13)  $C_6H_{13}O_2Cl = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$  oder  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . Flüssig. Kp:  $203-207^\circ$ ; D<sup>0</sup>: 1,0649; D<sup>20</sup>: 1,481. Molekulares Brechungsvermögen:  $75,12^\circ$  (LOPATKIN, *J. pr.* [2] 30, 394).

Acetat des Hexenylalkohols  $C_6H_{12}O$  mit unbekannter Struktur der Kohlenstoffkette (vgl. Bd. I, S. 446, No. 14)  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$ . B. Aus Hexenyljodid (Bd. I, S. 219) und Silberacetat (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 68). — Angenehm ätherisch riechendes Öl. Kp:  $145^\circ$ . Sehr wenig löslich in Wasser.

Acetat der Enolform des Heptanals (Önanthols)  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . B. Aus Önanthaldehyd beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SEMMLER, *B.* 42, 1161). — Öl. Kp<sub>10</sub>:  $76-79^\circ$ . D<sup>20</sup>: 0,888.  $n_D$ : 1,43258.

Acetat des Hepten-(2)-ols-(4), [Propylpropenylcarbin]-acetat  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Kp:  $168-170^\circ$  (REIF, *B.* 39, 1604; 41, 2743).

Acetat der Enolform des Dipropylketons  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Dipropylketon, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohr bei  $190-200^\circ$  (HANCU, *B.* 42, 1054; 43, 1193; vgl. OSTROGOVICH, *B.* 42, 3186; *C.* 1910 I, 729). — Ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp:  $145-147^\circ$ . — Durch Kochen mit alkoholischer  $\eta_{10}$ -Kalilauge wird Dipropylketon zurückgebildet.

Acetat des 2-Methyl-hexen-(4)-ols-(3), [Isopropylpropenylcarbin]-acetat  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH : CH \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp<sub>100</sub>:  $108-110^\circ$  (REIF, *B.* 41, 2743).

Acetat des 2-Methyl-hexen-(5)-ols-(3), [Isopropylallylcarbin]-acetat  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CH(CH_3)_2$ . Flüssig. Kp:  $160-162^\circ$ ; D<sup>15</sup>: 0,891;  $n_D$ : 1,423 (FOURNIER, *Bl.* [3] 11, 360).

Acetat des 3-Methyl-hexen-(2)-ols-(4)  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : CH_3$ . Angenehm süßlich riechende Flüssigkeit. Kp:  $167-170^\circ$  (ABELMANN, *B.* 40, 4590).

Acetat des 3-Methyl-hexen-(3)-ols-(2)  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : CH_2$ . Kp<sub>80</sub>:  $95-97^\circ$  (GRIGNARD, *C.* 1901 II, 622).

Acetat des 3-Methyl-hexen-(5)-ols-(3), [Methyläthylallylcarbin]-acetat  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . Kp: 158–160°;  $D_4^{20}$ : 0,8943;  $D_4^{30}$ : 0,8798 (SAIZEW, *Ж.* 24, 470).

Acetat des 2,2-Dimethyl-penten-(3)-ols-(1)  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 167–168° (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 222).

Acetat des 2,4-Dimethylpenten-(1)-ols-(4)  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$ . Farblose, schwach esterartig riechende Flüssigkeit. Kp: 156–158° (unkorr.) (FRANKE, KOHN, *M.* 28, 1003).

Acetat des 2,2,3-Trimethyl-buten-(3)-ols-(1)  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3 \cdot C(CH_3) : CH_2$ . Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 170–171° (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 302).

Acetat der Enolform des Octanals  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von Octanal mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SEMMLER, *B.* 42, 1162). — Öl. Kp<sub>10</sub>: 90–94°.  $D_4^{20}$ : 0,88.  $n_D^{20}$ : 1,43256.

Acetat des Octen-(2)-ols-(8)  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Flüssigkeit. Kp<sub>757</sub>: 207,9° (korr.) (LÖBL, *M.* 24, 399).

Acetat des 2-Methyl-hepten-(5)-ols-(4), [Isobutylpropenylcarbin]-acetat  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH : CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp<sub>108</sub>: 123–125° (REIF, *B.* 41, 2743).

Acetat des 2-Methyl-hepten-(6)-ols-(4), [Isobutylallylcarbin]-acetat  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Flüssig. Kp<sub>760</sub>: 178,5–179,5° (WAGNER, KUWSCHINOW, *B.* 27, 2435); Kp: 179–181° (FOURNIER, *Bl.* [3] 11, 361).  $D_4^{20}$ : 0,889 (W., K.);  $D_4^{25}$ : 0,887 (F.);  $D_4^{30}$ : 0,871 (W., K.).  $n_D^{20}$ : 1,426 (F.).

Acetat der Enolform des 2,2,4-Trimethyl-pentanals-(5)  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ . B. Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Glykol  $CH_2(OH)C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ , neben isomeren Verbindungen (PRIJESHAJEV, *Ж.* 39, 762; C. 1907 II, 2031). — Kp: 191–192°.  $D_4^{20}$ : 0,8892. — Entfärbt 1/10ige Permanganatlösung und addiert leicht Brom. Gibt beim Verseifen mit  $Ba(OH)_2$  den Aldehyd  $CHO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ .

Acetat des 2-Methyl-octen-(6)-ols-(5), [Propenylisoamylcarbin]-acetat  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH : CH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Flüssig. Kp<sub>13</sub>: 96–98° (GRIGNARD, C. 1901 II, 623).

Acetat des 4-Methyl-octen-(1)-ols-(4), [Methylbutylallylcarbin]-acetat  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . Farblose Flüssigkeit. Kp: 196° bis 201° (TALIEW, *Ж.* 33, 29; C. 1901 I, 997).

Acetat des 2,4-Dimethyl-hepten-(6)-ols-(4), [Methylisobutylallylcarbin]-acetat  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Sirup. Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 2,4-Dimethyl-heptantriol-(4.6.7) und  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -isobutyl-äthylenmilchsäure (MARKO, *Ж.* 36, 546; C. 1904 II, 185; *J. pr.* [2] 71, 260).

Acetat des 3,4-Dimethyl-hepten-(6)-ols-(4), [Methyl-sek.-butyl-allyl-carbin]-acetat  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Kp: 190–195° (TALIEW, *Ж.* 33, 31; C. 1901 I, 997).

Acetat des 2,2-Dimethyl-3-äthyl-penten-(3)-ols-(1)  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(C_2H_5) \cdot CH : CH_3$ . Kp<sub>21</sub>: 97–98° (LETELLIER, C. r. 146, 345).

Acetat des Decen-(1)-ols-(4), [n-Hexyl-allyl-carbin]-acetat  $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . Flüssig. Kp: 222–224° (FOURNIER, *Bl.* [3] 11, 361); Kp<sub>788,7</sub>: 224–225° (WAGNER, REMISOW, KUWSCHINOW, *B.* 27, 2436).  $D_4^{25}$ : 0,879 (F.).  $n_D^{20}$ : 1,432 (F.).

Acetat des Decen-(1)-ols-(10)  $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH_2$ . Kp: 242° bis 246°. Addiert 2 Atome Brom (ALBERTI, SMIECIUSZEWSKI, *M.* 27, 417).

Acetat des d-Citronellols, Citronellyl-acetat  $C_{12}H_{22}O_2$ . Gemisch von  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$  und  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . Kp<sub>34</sub>: 172–173° (FLATAU, LABBÉ, C. r. 126, 1727); Kp<sub>15</sub>: 119–121° (TIEMANN, R. SCHMIDT, *B.* 29, 907).  $D_4^{25}$ : 0,8928;  $[n]_D^{25}$ : 1,4456;  $[\alpha]_D^{25}$ : + 2,37° (T., R. SCH.).

Acetat des l-Rhodinols  $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . Kp<sub>10</sub>: 115° (BARBIER, BOUVEAULT, C. r. 122, 530).

Acetat des 4-Propyl-hepten-(1)-ols-(4), [Dipropyl-allyl-carbin]-acetat  $C_{13}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH : CH_2)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ . Kp<sub>781</sub>: 210°.  $D_4^{20}$ : 0,8903;  $D_4^{25}$ : 0,8733 (P. und A. SAIZEW, A. 196, 110).

Acetat des 2,6-Dimethyl-nonen-(1 oder 2)-ols-(8) (vgl. Bd. I, S. 452–453)  $C_{13}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$  oder  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$ .

$CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$  oder Gemisch der beiden. Leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch nach Geranylacetat.  $K_{p14}$ : 118–119° (RUPE, PFEIFFER, SPLITTGERBER, B. 40, 2816).

**Acetat des 2.6-Dimethyl-decen-(1 oder 2)-ols-(8)** (vgl. Bd. I, S. 453)  $C_{14}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2$  oder  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$  oder Gemisch der beiden.  $K_p$ : 120–123° (GRIGNARD, C. 1901 II, 623).

**Acetat des 6-Methylol-tridecens-(6)**, [ $\beta$ -Pentyl- $\gamma$ -hexyl-allyl]-acetat  $C_{16}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) : CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . Öl.  $K_p$ : 285–290°.  $D^{15}_4$ : 0,8680;  $D^{30}_D$ : 0,8597;  $D^{35}_D$ : 0,8568 (PERKIN, B. 15, 2809).

**Acetat des Propin-(1)-ols-(3)**, Propargyl-acetat  $C_5H_6O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH$ . B. Aus Propargylalkohol und Acetylchlorid (HENRY, B. 6, 729). —  $K_p$ : 124–125° (H.).  $D^{12}_D$ : 1,0031 (H.);  $D^{20}_D$ : 1,0052 (BRÜHL, A. 200, 194; 235, 78).  $n^{20}_D$ : 1,41796;  $n^{25}_D$ : 1,42047;  $n^{30}_D$ : 1,43163 (B., A. 200, 194).

[ $\gamma$ -Brom-propargyl]-acetat  $C_5H_5O_2Br = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CBr$ . B. Aus Dibrompropin  $CBr \cdot C \cdot CH_2Br$  und Kaliumacetat (LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 270). —  $K_{p12}$ : 80–83°.

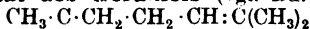
**Acetat des Heptadien-(1.6)-ols-(4)**, [Diallylcarbin]-acetat  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH : CH_2)_2$ .  $K_p$ : 169,5° (korr.).  $D^{10}_D$ : 0,9167;  $D^{17,5}_D$ : 0,8997 (M. SAIZEW, A. 185, 136).

**Acetat des Octin-(2)-ols-(1)**, [ $\gamma$ -n-Amyl-propargyl]-acetat  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot C \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ .  $K_{p16}$ : 113–114° (MOUREU, DESMOTS, C. r. 132, 1224).

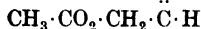
**Acetat des 4-Methyl-heptadien-(1.6)-ols-(4)**, [Methyldiallylcarbin]-acetat  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CH : CH_2)_2$ .  $K_p$ : 177,3° (korr.).  $D^{10}_D$ : 0,8997;  $D^{17}_D$ : 0,8872 (SOROKIN, A. 185, 171).

**Acetat der Enolform des Citronellals** (vgl. Bd. I, S. 745)  $C_{12}H_{20}O_2$ . Gemisch von  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH_2$  und  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von Citronellal mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SEMMLER, B. 42, 2016). —  $K_{p10}$ : 110–115°.  $D^{20}_D$ : 0,902.  $n_D$ : 1,45762.  $[\alpha]_D$ : –1°. — Liefert bei 20-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Eisessig das Acetat des Isopulegols.

**Acetat des Geraniols** (vgl. Bd. I, S. 457), Geranyl-acetat  $C_{12}H_{20}O_2 =$

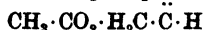


V. Hauptbestandteil des ätherischen Öles von



Darwinia fascicularis (BAKER, SMITH; vgl. SCHIMMEL & Co., C. 1900 II, 969). Zu 1,2 bis 1,4% im Citronenöl (UMNEY, SWINTON, C. 1898 II, 1139), zu ca. 2% im Orangenblütenöl (HESSE, ZEITSCHSEL, J. pr. [2] 66, 501), sowie in vielen anderen ätherischen Ölen (vgl. SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. I [Leipzig 1906], S. 474, 785 ff.). Über die Bildung in der Pflanze vgl.: CHARABOT, HÉBERT, C. r. 133, 390; Bl. [3] 25, 884, 888. — B. Aus Geraniol und Essigsäureanhydrid im Druckrohr bei 110° (BARBIER, Bl. [3] 11, 100). Durch Einw. von Geraniol und Essigsäureanhydrid auf Benzylmagnesiumchlorid in ätherischer Lösung und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eis (HOUBEN, B. 39, 1743). — Darst. Man kocht Geraniol mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden am Rückflußkühler (BERTRAM, GILDEMEISTER, J. pr. [2] 49, 188) oder man behandelt Geraniol mit Eisessig und etwas Schwefelsäure (BERTRAM, D. R. P. 80711; Frdl. 4, 1306). Darstellung aus Geraniol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Camphersulfonsäure: REYCHLER, C. 1908 I, 1042. Darstellung aus Geraniol und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin: VERLEY, BÖLSING, B. 34, 3354. — Reinigung: durch Behandeln mit Phthalsäureanhydrid, wodurch beigemengte, freie Alkohole entfernt werden (vgl. SEMMLER, Die ätherischen Öle, Ed. I [Leipzig 1906], S. 788). — Flüssig.  $K_{p764}$ : 242–245° (Zers.) (BERTRAM, GILDEMEISTER, J. pr. [2] 49, 189);  $K_{p22}$ : 130–132° (REYCHLER, C. 1908 I, 1042);  $K_{p16}$ : 127,8° bis 129,2° (BE., G.);  $K_{p14}$ : 129–130,5° (BARBIER, Bl. [3] 11, 100);  $K_{p10-11}$ : 110–115° (BE., D. R. P. 80711; Frdl. 4, 1307).  $D^{10}_D$ : 0,9388 (BAR.);  $D^{11}_D$ : 0,9230 (JEANCARD, SATIE, Bl. [3] 25, 521);  $D^{15}_D$ : 0,9174 (BE., G.).  $n^{15}_D$ : 1,4628 (BE., G.).  $n^{20}_D$ : 1,4614 (BAR.). Oberflächenspannung und Viscosität: JEANCARD, SATIE, Bl. [3] 25, 521. — Beim Behandeln von Geranylacetat mit konz. Säuren entsteht Cyclogeranylacetat (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 138141; C. 1903 I, 266).

**Acetat des Nerols** (vgl. Bd. I, S. 459), Neryl-acetat  $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3$ .



V. Im Orangenblütenöl zu ca. 2% (HESSE, ZEITSCHSEL, J. pr. [2] 66, 501). — Darst.: v. SODEN, ZEITSCHSEL, B. 36, 267. — Flüssigkeit.  $K_{p28}$ : 134°;  $K_{p3}$ : 93–94°;  $D^{15}_D$ : 0,916 (v. SODEN, TREFF, B. 39, 910 Anm. 4).

Acetat des l-Linalools (vgl. Bd. I, S. 460), Linalyl-acetat  $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$ . V. Im Bergamottöl (SEMMLER, TIEMANN, B. 25, 1184), im italienischen Limettöl (GILDEMEISTER, Ar. 233, 174), im Lavendelöl (SEMMLER, TIEMANN, B. 25, 1187; BERTRAM, WALBAUM, J. pr. [2] 45, 595), im Petitgrainöl (S., T., B. 25, 1187), im ätherischen Jasminblütenöl (HESSE, MÜLLER, B. 32, 773, 2619), im Orangenblütenöl, in geringer Menge im Orangenblütenwasseröl (S., T., B. 26, 2711; HESSE, ZEITSCHSEL, J. pr. [2] 66, 495), im Muskatellersalbeiöl (ROURE-BERTRAND FILS, C. 1908 II, 323), sowie in vielen anderen ätherischen Ölen (vgl. SEMMLER, Die ätherischen Öle, Bd. I [Leipzig 1906], S. 539, 789). — B. Aus Linalool und Eisessig bei Gegenwart von etwas anorganischer Säure, neben Geranylacetat, Nerylacetat und Terpinylacetat (BERTRAM, D. R. P. 80711; Frdl. 4, 1306; vgl.: TIEMANN, B. 31, 835; STEPHAN, J. pr. [2] 58, 111; ZEITSCHSEL, B. 39, 1780). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf die aus Linalool und Alkylmagnesiumchlorid in Äther entstehende Verbindung (HOUBEN, B. 39, 1743, 1746; D. R. P. 162863; C. 1905 II, 1060). — Darst. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Linaloolnatrium und Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum (TIEMANN, B. 31, 839; HESSE, ZEITSCHSEL, J. pr. [2] 64, 254). — Flüssig.  $Kp_{762}$ : ca.  $220^\circ$  (Zers.) (HESSE, ZEITSCHSEL, J. pr. [2] 64, 256);  $Kp_{25}$ :  $115-116^\circ$  (HE., Z.);  $Kp_{15}$ :  $99-105^\circ$  (S., T., B. 25, 1184);  $Kp_{13}$ :  $102-105^\circ$  (HOUBEN, B. 39, 1744);  $Kp_{10}$ :  $96,5-97^\circ$  (HE., Z.).  $D_{20}^{20}$ : 0,8951 (SEMMLER, TIEMANN, B. 25, 1184);  $D_{15}^{20}$ : 0,913 (HE., Z., J. pr. [2] 64, 256).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-6^\circ 35'$  (HE., Z.). — Wird bei längerem Kochen mit Wasser partiell gespalten (HE., Z.). Bei der Einw. von Essigsäure und Schwefelsäure auf Linalylacetat entstehen Geraniol, Terpineol und Nerol (HEINE & Co., D. R. P. 165895; C. 1906 I, 424). Linalylacetat liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf  $160^\circ$  das Monothiozonid  $C_{12}H_{20}O_2S_3$  (H. ERDMANN, A. 362, 137).

Linalyl-acetat-thiozonid  $C_{12}H_{20}O_2S_3$ . Darst. Man erhitzt 25 g Linalylacetat mit 12 g reiner Schwefelblüte 8 Stdn. auf  $160^\circ$ , bis beim Erkalten kein Schwefel mehr auskristallisiert (H. ERDMANN, A. 362, 137). — Schwarzbrauner Sirup. Löslich in Essigester und Nitrobenzol.  $D_{23}^{23}$ : 1,133. Absorbiert Sauerstoff. Zeigt saure und basische Eigenschaften.

Acetat des Myrcenols (vgl. Bd. I, S. 462)  $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$ . Flüssig.  $Kp_{10}$ :  $111-112^\circ$  (BARBIER, C. r. 132, 1048; Bl. [3] 25, 688).

Acetat des 2,6-Dimethyl-nonadien-(2,8)-ols-(6), Homolinalyl-acetat  $C_{13}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3)_2$ .  $Kp_{15}$ :  $111-117^\circ$  (TIEMANN, SCHMIDT, B. 29, 694);  $Kp_{10}$ :  $110-111^\circ$  (BARBIER, BOUVEAULT, C. r. 122, 843).

### c) Acetate von Dioxy-Verbindungen.

Monoacetat des Äthylenglykols, Glykolmonoacetat,  $[\beta$ -Oxyäthyl]-acetat  $C_4H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Kochen von 1 Tl. Äthylenbromid, 1 Tl. Kaliumacetat und 2 Tln. Alkohol (85%) am Kühler (ATKINSON, A. 109, 232). Durch 8-stdg. Kochen von Äthylendiacetat mit 4 Mol.-Gew. trocknen Methylalkohols (HENRY, DEWAELE, C. 1902 II, 928). — Kp:  $182^\circ$  (A.). Misch sich mit Wasser und Alkohol (A.). — Verseifungsgeschwindigkeit: JUL. MEYER, Z. El. Ch. 13, 186; Ph. Ch. 66, 93; 67, 268; vgl. dazu KREMANN, Z. El. Ch. 13, 307. Geht beim Kochen mit Äthylenbromid und Alkohol (D: 0,82) in Glykol über (DEMOLE, A. 177, 45). Zerfällt beim Erhitzen mit Acetylchlorid in Äthylendiacetat und Chloräthyl-acetat (LOURENÇO, C. r. 50, 189; A. 114, 127).

Acetat des Äthylenglykol-monomethyläthers,  $[\beta$ -Methoxy-äthyl]-acetat,  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -acetoxy-äthan  $C_6H_{10}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylenglykolmonomethyläther durch Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin (PALOMAA, B. 42, 3875). — Flüssig.  $Kp_{762}$ :  $144,5-145^\circ$ ;  $D_{20}^{20}$ : 1,0090; leicht löslich in Wasser (P., B. 35, 3300).

Acetat des Äthylenglykol-monoäthyläthers  $C_8H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylenglykolmonoäthyläther und Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (HENRY, C. 1902 II, 1403). — Kp:  $158^\circ$ .

Diacetat des „Diäthylenglykols“ (vgl. Bd. I, S. 468),  $\beta, \beta'$ -Diacetoxy-diäthyläther  $C_8H_{14}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylenoxyd und Eisessig oder Essigsäureanhydrid bei  $100^\circ$  neben anderen Produkten (WURTZ, A. ch. [3] 69, 335). — Kp:  $245-251^\circ$ .

Diacetat des „Triäthylenglykols“ (vgl. Bd. I, S. 468), Glykol-bis- $[\beta$ -acetoxy-äthyl]-äther  $C_{10}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylenoxyd und Eisessig, neben anderen Produkten (WURTZ, A. ch. [3] 69, 336). — Kp:  $300^\circ$ . Mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar.

Diacetat des „Tetraäthylenglykols“ (vgl. Bd. I, S. 468)  $C_{12}H_{22}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Äthylenoxyd mit Eisessig, neben anderen Produkten (WURTZ, A. ch. [3] 69, 338). Im Vakuum destillierbar.

**Bromal-äthylenglykol-monoacetat**  $C_6H_9O_4Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CBr_3$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Bromal und Äthylenglykolmonoacetat (GABUTTI, *C.* 1902 I, 710). — Stechend riechendes Öl. Kp: 168–169°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

**Diacetat des Äthylenglykols, Glykoldiacetat, Äthylendiacetat,  $\alpha,\beta$ -Diacetoxy-äthan**  $C_6H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Äthylenbromid oder Äthylenjodid und Silberacetat (WURTZ, *A. ch.* [3] 55, 433). Aus Äthylenbromid und wasserfreiem Kaliumacetat bei 150–200° (DEMOLE, *A.* 177, 49). Durch längeres Kochen von Äthylenbromid mit Natriumacetat und Eisessig (SEELIG, *D. R. P.* 41507; *Frdl.* 1, 577). — *Darst.* Man erhitzt 60 g Äthylenbromid, 20 g Eisessig und 60 g entwässertes, fein gepulvertes Kaliumacetat 2 Stunden zum Kochen, destilliert das Reaktionsprodukt über und kocht das Destillat erneut mit 60 g Äthylenbromid und 80 g Kaliumacetat 2–3 Stunden; man destilliert wieder ab und isoliert das Glykoldiacetat durch Fraktionieren (L. GATTERMANN, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 185). — Kp: 186–187° (WURTZ, *A. ch.* [3] 55, 433).  $D_4^{20}$ : 1,128 (W.). Löslich in 7 Vol. Wasser bei 22°, mischbar mit Alkohol und Äther (W.).  $n_D^{20}$ : 1,41932;  $n_D^{25}$ : 1,42681;  $n_D^{30}$ : 1,43120 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* 122, 558). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 575. — Verseifung durch alkoholisches Alkali: KREMANN, *M.* 26, 787. Stufenweise Verseifung durch wäbr. Alkali: KREMANN, *M.* 27, 607; J. MEYER, *Ph. Ch.* 67, 269; stufenweise Verseifung in saurer Lösung: J. MEYER, *Z. El. Ch.* 13, 186; *Ph. Ch.* 66, 93; vgl. KR., *Z. El. Ch.* 13, 307. Beim Erhitzen von Glykoldiacetat mit Natriumacetat und absolutem Alkohol auf 160° entsteht Glykol (SEELIG, *J. pr.* [2] 39, 166). Zerfällt bei 8-stdg. Kochen mit 4 Mol.-Gew. trockenem Methylalkohol in Glykolmonoacetat und Methylacetat (HENRY, DEWAELE, *C.* 1902 II, 928) und beim Kochen mit 91%igem Äthylalkohol in Glykolmonoacetat, Essigester und Essigsäure (DEMOLE, *A.* 177, 49), während wasserfreier Äthylalkohol nur sehr langsam einwirkt (HENRY, DEWAELE). Liefert beim Sättigen mit HBr ohne Kühlung Bromäthylacetat  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  neben Essigsäure (HENRY, *R.* 20, 243).

**Äthylenglykol-nitrat-acetat, Äthylenglykol-acetonitrat**  $C_6H_9O_6N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$ . *B.* Durch Lösen von Glykolmonoacetat in Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 259). — Öl, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren.  $D_{15}^{20}$ : 1,29.

**Diacetat des  $\alpha,\beta$ -Dichlor-äthylenglykols**  $C_6H_8O_4Cl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  s. S. 155.

**Propylenglykol- $\alpha$ -monoacetat, [ $\beta$ -Oxy-propyl]-acetat**  $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$  und Kaliumacetat (HENRY, *C.* 1902 II, 929). — Farblose, schwach riechende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 182–183°.  $D_4^{20}$ : 1,055. Löslich in Wasser.  $n_D^{20}$ : 1,4197 (H., *C.* 1903 II, 486). Wird durch Thionylchlorid in [ $\beta$ -Chlor-propyl]-acetat übergeführt (H., *C.* 1902 II, 1093).

**Propylenglykol-diacetat**  $C_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Propylenbromid und Silberacetat (WURTZ, *A. ch.* [3] 55, 438). Aus Allylacetat und Eisessig bei 280° (BÉHAL, DESGREZ, *B.* 25 Ref., 463). — Kp<sub>760</sub>: 186° (W., *A. ch.* [3] 55, 451).  $D_4^{20}$ : 1,109 (W.). Löslich in 10 Vol. Wasser (W.).

**$\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\alpha$ -acetat**  $C_6H_9O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ . *B.* Entsteht neben dem isomeren  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\beta$ -acetat beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit viel Eisessig auf 180° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232; BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 491). — Flüssig. Kp: 240°.

**$\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\beta$ -acetat**  $C_6H_9O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Entsteht neben  $\beta$ -Chlor-trimethylenglykol-monoacetat aus Glycid und Acetylchlorid, und neben  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\alpha$ -acetat aus Epichlorhydrin und Eisessig bei 180° (BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 489). — Kp: 218°.

**$\gamma$ -Chlor-propylenglykol-diacetat**  $C_7H_{11}O_4Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2Cl) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Triacetin und Chlorwasserstoff analog der korrespondierenden Bromverbindung (s. u) (DE LA ACEÑA, *C. r.* 139, 868). — Kp<sub>40</sub>: 145–150°.  $D_{15}^{20}$ : 1,1307.

**$\gamma$ -Brom-propylenglykol-monoacetat**  $C_6H_9O_3Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$  oder  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Glycerin und Acetylbromid (HANRIOT, *C. r.* 86, 1139; J. 1878, 523). — Kp<sub>100</sub>: 175°.

**$\gamma$ -Brom-propylenglykol-diacetat**  $C_7H_{11}O_4Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2Br) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man kühlt eine Lösung von 100 g Triacetin in 150 g trockenem Äther einige Grade unter 0° ab, versetzt sie allmählich mit 95 g einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig, überläßt die Masse 6–8 Tage in Eis im Dunkeln sich selbst, neutralisiert mit Soda und fraktioniert im Vakuum (DE LA ACEÑA, *C. r.* 139, 867). — Kp<sub>40</sub>: 150–155°.  $D_{15}^{20}$ : 1,2905.

$\gamma$ -Jod-propylenglykol-diacetat  $C_7H_{11}O_4I = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2I) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erwärmen von  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-diacetat mit Natriumjodid in absolut-methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (DE LA ACEÑA, *C. r.* **139**, 868). — Sehr unbeständiges Öl.  $D^{15}$ : 1,4584.

Trimethylenglykol-diacetat  $C_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Trimethylbromid beim Kochen mit Natriumacetat (REBOUL, *A. ch.* [5] **14**, 491). — Kp: 209–210° (korr.).  $D^{15}$ : 1,070. Löslich in 8–10 Vol. Wasser.

$\beta$ -Chlor-trimethylenglykol-monoacetat  $C_6H_9O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Allylacetat und  $HClO$  (HENRY; vgl. BIGOT, *A. ch.* [6] **22**, 490). Entsteht neben  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\beta$ -monoacetat aus Glycid und Acetylchlorid (BIGOT, *A. ch.* [6] **22**, 489). — Kp: 230°.  $D^0$ : 1,27. — Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Natrium entsteht Glycidacetat (BIGOT, *A. ch.* [6] **22**, 493).

$\alpha$ -Monoacetat des  $\alpha,\gamma$ -Dioxy-butans,  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -acetoxy-butan  $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf Acetaldehyd, neben anderen Verbindungen (TISCHTSCHENKO, *Ж.* **38**, 398; *C.* **1906** II, 1309). — Kp<sub>8</sub>: ca. 95°.

$\alpha,\gamma$ -Diacetoxy-butan  $C_6H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha,\gamma$ -Dioxy-butan und Essigsäureanhydrid (WURTZ, *C. r.* **97**, 475; *Bl.* [2] **41**, 362). Bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf Acetaldehyd, neben anderen Verbindungen (TISCHTSCHENKO, *Ж.* **38**, 398; *C.* **1906** II, 1309). — Kp<sub>764</sub>: 208,5° (W.); Kp<sub>8</sub>: 97–99° (T.).  $D^0$ : 1,055 (W.).

$\alpha,\delta$ -Diacetoxy-butan, Tetramethylenglykol-diacetat  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 1,4-Dijod-butan und Silberacetat (HAMONET, *C. r.* **132**, 632; *Bl.* [3] **33**, 523). — Flüssigkeit. Erstarrt in einer Kältemischung.  $F$ : +12° (HA.). Kp<sub>765</sub>: 229° (HA.); Kp<sub>751</sub>: 230° (HENRY, *C.* **1901** II, 807); Kp<sub>20</sub>: 124° (HA.).  $D^{20}$ : 1,048 (HA.).

$\beta,\gamma$ -Dibrom- $\alpha,\delta$ -diacetoxy-butan,  $\beta,\gamma$ -Dibrom-tetramethylenglykol-diacetat  $C_8H_{13}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Addition von Brom an  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (GRINER, *Bl.* [3] **9**, 219; vgl. *C. r.* **117**, 554). —  $F$ : 87°. Gibt mit Silberacetat und Essigsäureanhydrid bei 140–150° die Tetraacetylverbindung des gewöhnlichen Erythrits.

$\beta,\gamma$ -Diacetoxy-butan, Pseudobutylenglykol-diacetat  $C_6H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta,\gamma$ -Dibrom-butan und Silberacetat (WURTZ, *A. ch.* [3] **55**, 456). — Kp: ca. 200°.

Niedrigschmelzendes  $\alpha,\delta$ -Dibrom- $\beta,\gamma$ -diacetoxy-butan (sterisch dem inaktiven spaltbaren Erythrit entsprechend)  $C_8H_{12}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2Br) \cdot CH(CH_2Br) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus dem Dibromhydrin des inaktiven spaltbaren Erythrits und Essigsäureanhydrid (GRINER, *C. r.* **117**, 554; THIELE, *A.* **308**, 342). — Blätter oder Krystallkörner (aus Methylalkohol) (T.).  $F$ : 96° (G.), 100,5° (T.).

Hochschmelzendes  $\alpha,\delta$ -Dibrom- $\beta,\gamma$ -diacetoxy-butan (sterisch dem natürlichen, nicht spaltbaren Erythrit entsprechend)  $C_8H_{12}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2Br) \cdot CH(CH_2Br) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus dem Dibromhydrin des gewöhnlichen Erythrits und Essigsäureanhydrid (GRINER, *Bl.* [3] **9**, 219; *C. r.* **117**, 554). —  $F$ : 133–134°. — Gibt mit Silberacetat und Essigsäureanhydrid bei 140–150° das Tetraacetylderivat des gewöhnlichen Erythrits.

Isobutylenglykol-monoacetat  $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$  oder (weniger wahrscheinlich)  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Acetolacetat und Methylmagnesiumjodid nach der GRIGNARDSchen Reaktion (KLING, *C. r.* **137**, 758; *Bl.* [3] **31**, 17; *A. ch.* [8] **5**, 484). — Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 125°.

$\beta$ -Nitroso- $\beta$ -methyl-trimethylenglykol-diacetat  $C_8H_{13}O_3N = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2C(NO)(CH_3)$ . B. Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung und Oxydation des so erhaltenen (rohen) Hydroxylamino-methyl-trimethylenglykol-diacetats mit  $CrO_3$  (PILOTY, RUFF, *B.* **31**, 225). — Farblose derbe Nadeln aus Ligroin, deren Dampf stechend riecht.  $F$ : 53° (korr.). Zersetzt sich oberhalb 140°. Mit blauer Farbe in Alkohol, Äther leicht löslich, schwieriger in Ligroin, sehr wenig in kaltem Wasser.

$\beta$ -Nitro- $\beta$ -methyl-trimethylenglykol-diacetat  $C_8H_{13}O_3N = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2C(NO_2)(CH_3)$ . B. Durch Kochen von Nitro-methyl-trimethylenglykol mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid (PILOTY, RUFF, *B.* **31**, 224). — Derbe Nadeln.  $F$ : 27–28°. Kp<sub>30</sub>: 158°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol, weniger in Ligroin, kaum in Wasser.

Diacetat des Pentandiols-(1.5), Pentamethylenglykol-diacetat,  $\alpha,\varepsilon$ -Diacetoxy-pentan  $C_9H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 1.5-Dibrompentan und Kaliumacetat (HAMONET, *C. r.* **139**, 59; *Bl.* [3] **33**, 531). — Flüssigkeit von sehr feinem Fruchtgeruch.  $F$ : 2°. Kp<sub>760</sub>: 241°.  $D^{15}$ : 1,021.

Diacetat des Pentandiols-(2.4),  $\beta,\delta$ -Diacetoxy-pentan  $C_9H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Flüssig. Kp<sub>760</sub>: 200–202°; Kp<sub>10,5</sub>: 88° (FRANKKE, KOHN,

B. 37, 4730; vgl. F., K., M. 27, 1109); Kp: 200–210° (zersetzt); Kp<sub>8</sub>: 84° (PORAY-COSCHITZ, *Ж.* 35, 1115; C. 1904 I, 1327).

**Monoacetat des 2-Methyl-butandiols-(1.2)**  $C_5H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  oder (weniger wahrscheinlich)  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf die äquimolekulare Menge von Acetolacetat nach der GRIGNARDSchen Reaktion (neben Methyläthylcarbinol) (KLING, C. r. 137, 758; *Bl.* [3] 31, 17; A. ch. [8] 5, 483). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp<sub>10</sub>: 152–158°.

**Diacetat des 2-Methyl-butandiols-(1.3),  $\alpha,\gamma$ -Diacetoxy- $\beta$ -methyl-butan**  $C_9H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Kp<sub>18</sub>: 107–108° (SCHMALZHOFFER, M. 21, 679).

**Diacetat des 2-Methyl-butandiols-(1.4)**  $C_9H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 1.4-Dibrom-2-methyl-butan und essigsäurem Silber (FAWORSKI, A. 354, 382). — Kp<sub>12</sub>: 113°.

**Diacetat des 2-Methyl-butandiols-(2.3), Trimethyläthylenglykol-diacetat**  $C_9H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Kp: 205–210° (WURTZ, A. ch. [3] 55, 462), 198–202° (SLAWINSKI, *Ж.* 30, 195; C. 1898 II, 544).

**Diacetat des 2-Nitroso-2-methylol-butanols-(1),  $\beta$ -Nitroso- $\beta$ -äthyl-trimethylen-glykol-diacetat**  $C_9H_{15}O_4N = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2C(NO) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (s. u.) und Oxydation des so entstandenen (rohen)  $\beta$ -Hydroxyl-amino- $\beta$ -äthyl-trimethylenglykol-diacetats mit  $CrO_3$  (PILOTY, RUFF, B. 31, 224). — Prismatische Blättchen (aus Ligroin). F: 71–72° (korr.); die Schmelze ist blau gefärbt. Etwas flüchtig mit Alkohol- und Ätherdämpfen. Der Dampf riecht stechend. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Essigester mit schöner, blauer Farbe, schwer löslich in Ligroin, verdünntem Methylalkohol, kaum löslich in Wasser.

**Diacetat des 2-Nitro-2-methylol-butanols-(1),  $\beta$ -Nitro- $\beta$ -äthyl-trimethylenglykol-diacetat**  $C_9H_{15}O_6N = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von 2-Nitro-2-methylol-butan-ol-(1) mit Essigsäureanhydrid (PILOTY, RUFF, B. 31, 224). — Farb- und geruchlose Flüssigkeit, erstarrt nicht bei –10°. Kp<sub>22</sub>: 168°. Fast unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther.

**Diacetat des 2.2-Dimethyl-propandiols-(1.3),  $\beta,\beta$ -Dimethyl-trimethylenglykol-diacetat**  $C_9H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2C(CH_3)_2$ . Kp<sub>40</sub>: 212°; Kp<sub>20</sub>: 108° (JUST, M. 17, 79); Kp: 85–86° (im Vakuum) (APEL, TOLLENS, A. 289, 40).

**Diacetat des Hexandiols-(1.6), Hexamethylenglykol-diacetat**  $C_{10}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 1.6-Dijod-hexan und Silberacetat (HAMONET, *Bl.* [3] 33, 538). — Nadeln von angenehmem Geruch und bitterem, brennendem Geschmack. F: 5°. Kp<sub>760</sub>: 260° (korr.); Kp<sub>16</sub>: 142°. D<sub>18</sub>: 1,017. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

**Diacetat des Hexandiols-(2.3)**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (?). Kp: 215–220°; D<sub>0</sub>: 1,014; unlöslich in Wasser (WURTZ, A. ch. [4] 3, 180).

**Monoacetat des Hexandiols-(2.5),  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-tetramethylenglykol-monoacetat**  $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus 2.5-Dijod-hexan und Silberacetat neben dem Diacetat (WURTZ, A. ch. [4] 3, 162). — Kp: 210°.

**Diacetat des Hexandiols-(2.5),  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-tetramethylenglykol-diacetat**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2.5-Dijod-hexan mit Silberacetat (WURTZ, A. ch. [4] 3, 164). — Kp: 225–230° (DUDEN, LEMME, B. 35, 1336). D<sub>0</sub>: 1,009 (W.). Unlöslich in Wasser (D., L.).

**Monoacetat des Chlorhexylenglykols** (vgl. Bd. I, S. 485)  $C_6H_{13}O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2(OH)$  oder  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ . B. Aus Methylbutylcarbinol  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$  und  $HClO$  (KABLUKOW, *Ж.* 19, 507; B. 21 Ref., 54). — Dickflüssig. Kp<sub>50</sub>: 172–176°. — Liefert mit festem Kali das Oxyd  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ .

**Diacetat des 1.2.5.6-Tetrabrom-hexandiols-(3.4)**  $C_{10}H_{14}O_4Br_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CHBr \cdot CH_2Br) \cdot CH(CHBr \cdot CH_2Br) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus dem Diacetat des Hexadien-(1.5)-diols-(3.4) und Brom (GRINER, A. ch. [6] 26, 377). — F: 195–205°.

**Monoacetat des 2-Methyl-pentandiols-(1.3)**  $C_8H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot OH$  oder  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . Kp<sub>75</sub>: 178–180° (KLING, Roy., C. r. 144, 1113; *Bl.* [4] 1, 699).

**Diacetat des 2-Methyl-pentandiols-(2.4)**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Esterartig riechende Flüssigkeit. Kp: 208–210°; Kp<sub>13</sub>: 95° (FRANKE, M. 22, 1071).

**Diacetat des 3-Methyl-pentandiols-(2.4)**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Dünflüssiges Öl von schwachem Estergeruch.  $K_{p_{18}}$ : 107–109° (ABELMANN, B. 42, 2504).

**Diacetat des 2.2-Dimethyl-butandiols-(1.3)**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . (Zur Konstitution vgl. LIEBEN, M. 17, 68.) Flüssig.  $K_p$ : 220° (SWOBODA, FOSSEK, M. 11, 391).

**Diacetat des 2.3-Dimethyl-butandiols-(1.2)**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . (Zur Konstitution vgl. DELACRE, C. 1906 II, 498; HENRY, C. r. 144, 554.) Flüssig.  $K_{p_{70}}$ : 217–218° (COUTURIER, A. ch. [6] 26, 475).

**Diacetat des 2.3-Dimethyl-butandiols-(2.3)**, Pinakondiacetat  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei 1-jährigem Stehen von wasserfreiem Pinakon mit Essigsäureanhydrid (COUTURIER, A. ch. [6] 26, 455). — Krystalle. F: 65°. Mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

**Diacetat des Heptandiols-(1.7)**, Heptamethylenglykol-diacetat  $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_7 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 1.7-Dibromheptan und Silberacetat (DIONNEAU, C. r. 145, 129). — Farblose Flüssigkeit.  $K_p$ : 270°.  $D_{15}^4$ : 1,01.

**Diacetat des 3-Methyl-hexandiols-(2.4)**  $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $K_{p_{11}}$ : 103,5–105,5° (FRANKE, KOHN, M. 27, 1120);  $K_{p_{10}}$ : 103–105° (ABELMANN, B. 42, 2504).

**Diacetat des 2.4-Dimethyl-pentandiols-(1.3)**  $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ .  $K_{p_{48}}$ : 226–227°;  $K_{p_{18}}$ : 116–117° (KOHN, M. 22, 35).

**Monoacetat des 2.4-Dimethyl-pentandiols-(2.3)**  $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)]_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Aus 2.4-Dimethyl-pentandiol-(2.3) und Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin und Äther (BLAISE, HERMAN, A. ch. [8] 20, 179). —  $K_{p_{11}}$ : 88–89°.

**Diacetat des Octandiols-(1.8)**, Oktamethylenglykol-diacetat  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_8 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $K_{p_{11}}$ : 163–168° (LÖBL, M. 24, 404).

**Diacetat des 2.3.6.7-Tetrabrom-octandiols-(4.5)**  $C_{12}H_{18}O_4Br_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CH(CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Acetylieren von 2.3.6.7-Tetrabrom-octandiol-(4.5) (CHARON, A. ch. [7] 17, 274). — Prismen (aus Alkohol). F: 141°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol.

**Diacetat des Octandiols aus Octylendibromid** (vgl. Bd. I, S. 491, No. 4)  $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_8H_{18}$ . B. Aus Octylenbromid und Silberacetat (CLERMONT, A. Spl. 3, 254). —  $K_p$ : 245–250°.

**Diacetat des 3-Methyl-heptandiols-(2.4)**  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $K_{p_{10}}$ : 113–114° (ABELMANN, B. 42, 2505).

**Diacetat des 4-Methyl-heptandiols-(3.5)**  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $K_{p_{12}}$ : 112–113° (FRANKE, KOHN, M. 27, 1124).

**Diacetat des 2.2.4-Trimethyl-pentandiols-(1.3)**  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. LIEBEN, M. 17, 69. Flüssig.  $K_p$ : 235° (FOSSEK, M. 4, 667).

**Diacetat des 2.2.4-Trimethyl-pentandiols-(1.4)**  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 1.4-Dibrom-2.2.4-trimethylpentan durch Kochen mit Silberacetat in Eisessig oder durch Acetylieren von 2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.4) (MOSSLER, M. 24, 601, 604). — Flüssigkeit.  $K_p$ : 214–216°;  $K_{p_{11}}$ : 111–112°.

**Diacetat des 2.2.4-Trimethyl-pentandiols-(3.4)**  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_3$ . Sirup.  $K_{p_{18}}$ : 122–123° (PRILESHAJEW, Ж. 36, 874; C. 1904 II, 1025).

**Diacetat des 2.2.4-Trimethyl-pentandiols-(4.5)**  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 (O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ .  $K_{p_{12}}$ : 123–125° (PRILESHAJEW, Ж. 39, 761; C. 1907 II, 2031).

**Diacetat des Nonandiols-(1.9)**, Enneamethylenglykol-diacetat  $C_{13}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $K_p$ : 161° (SCHEUBLE, LÖBL, M. 25, 1086).

**Diacetat des 2.6-Dimethyl-heptandiols-(2.6)**  $C_{13}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Öl.  $K_{p_{14}}$ : 135,5–136° (RUPPE, SCHLOCHOFF, B. 36, 1500).

**Diacetat des 2.2.5-Trimethyl-hexandiols-(1.3)**  $C_{13}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. LIEBEN, M. 17, 70. — Flüssig.  $K_p$ : 240–242° (SWOBODA, FOSSEK, M. 11, 391).

**Diacetat des Decandiols-(1.2)**  $C_{14}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 1.2-Dibrom-decan und Silberacetat in Eisessig bei ca. 130° (GROSJEAN, B. 25, 479). —  $K_p$ : 264–272° (Zera.);  $K_{p_{14}}$ : 152°.

**Diacetat des Decandiols-(1.10)**  $C_{24}H_{48}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot [CH_2]_{10} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Farblose krystallinische Masse. F: 25,5°. Kp<sub>10</sub>: 170,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (SCHEUBLE, *M.* 24, 630).

**Diacetat des 2.5-Dimethyl-5-methylol-heptanols-(4) (?)** (vgl. Bd. I, S. 495, No. 11)  $C_{14}H_{28}O_4 = (CH_3)(C_2H_5)C(CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  (?). Kp<sub>15</sub>: 145° (ROSINGER, *M.* 22, 556).

**Diacetat des 3.7-Dimethyl-nonandiols-(2.8)**  $C_{17}H_{34}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Flüssig. Destilliert nicht unzersetzt an der Luft. Kp<sub>70</sub>: 202–204°. Kp<sub>110</sub>: 217–219° (KIPPING, *Soc.* 63, 121).

**Diacetat des Hexadecandiols-(1.2), Cetenglykol-diacetat**  $C_{26}H_{52}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$ . Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 55–56° (KRAFFT, GROSJEAN, *B.* 23, 2353; vgl. CHYDENTUS, *A.* 143, 270).

**Coccerylalkohol-diacetat**  $C_{34}H_{68}O_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 C_2H_5$ . Krystallflocken (aus Äther und Aceton). F: 48–50° (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 960). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in warmem Alkohol oder Eisessig, sehr schwer in Aceton.

**Diacetat des Buten-(1)-diols-(3.4), Erythrol-diacetat**  $C_8H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Kp: 202–203° (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 214).

**Diacetat des Buten-(2)-diols-(1.4)**  $C_8H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus festem 1.4-Dibrom-buten-(2) (Bd. I, S. 206) und Silberacetat bei 120° (GRINER, *Bl.* [3] 9, 218; vgl. *C. r.* 117, 554). — Kp<sub>20</sub>: 110°.

**Diacetat der Enolform des Acetoin** (vgl. Bd. I, S. 827)  $C_8H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf die feste Natriumverbindung des Acetoin  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  (wie sie bei der Einw. von Natrium auf Essigsäuremethylester in Gegenwart von absolutem Äther oder Benzol entsteht), neben geringen Mengen Acetoinacetat  $CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$  (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 635). — Kp<sub>20</sub>: 110–115°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,950.

**Diacetat des Conylenglykols** (vgl. Bd. I, S. 500)  $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 C_2H_4$ . *B.* Man erhitzt Conylenbromid  $C_8H_{14}Br_2$  mit Silberacetat in Eisessig (WERTHEIM, *A.* 130, 298). — Flüssigkeit. Kp: ca. 225°. D<sub>4</sub><sup>25</sup>: 0,98866.

**Diacetat des Glykols**  $C_8H_{16}O_4$  aus Isobutyraldehyd und Cetonaldehyd (vgl. Bd. I, S. 500, No. 3, 2).  $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH_3$ . Kp<sub>15</sub>: 127–132° (PLATTENSTEINER, *M.* 22, 17, 312).

**Diacetat des festen Hexin-(3)-diols-(2.5)**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C \cdot C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . Krystalle. F: 36° (DUPONT, *C. r.* 149, 1382).

**Diacetat des flüssigen Hexin-(3)-diols-(2.5)**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C \cdot C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . F: 23–24° (DUPONT, *C. r.* 149, 1382).

**Diacetat des Hexadien-(1.5)-diols-(3.4), Divinylglykol-diacetat**  $C_{10}H_{16}O_4 = CH_2 \cdot CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH:CH_2$ . Flüssig. Kp<sub>40</sub>: 128–129°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,051 (GRINER, *A. ch.* [6] 26, 371).

**Diacetat des Octadien-(2.6)-diols-(4.5), Dipropenylglykol-diacetat**  $C_{18}H_{30}O_4 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH_3$ . Kp<sub>20</sub>: 149–150°. Kp: 245° (partielle Zersetzung). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0170 (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 268).

**Diacetat des 4.7-Dimethyl-decadien-(3.7)-diols-(5.8) (?)**  $C_{16}H_{30}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH: C(CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (?). Kp<sub>15</sub>: 166–170° (v. LENZ, *M.* 24, 159).

**Diacetat des Hexadiin-(2.4)-diols-(1.6)**  $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C \cdot C \cdot C \cdot C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . F: 35° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 284).

#### d) Acetate von Trioxy-Verbindungen.

**Monoacetat des Glycerins, Glycerin-monoacetin, Monoacetin**  $C_5H_{10}O_4 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot OH)_2$  oder Gemisch beider. *B.* Man erhitzt gleiche Volume Eisessig und Glycerin 114 Stunden auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 277; vgl. *B.*, *Chimie organique*, Bd. II [Paris 1860], S. 97). Bei längerem Kochen von Glycerin mit Eisessig neben Di- und Triacetin (s. d.; GERTEL, *J. pr.* [2] 55, 420). Die Bildung aus Glycerin und Essigsäure in der Kälte, welche im Laufe von mehreren Monaten nur spurenweise erfolgt (BERTHELOT), wird durch Gegenwart von Casein beschleunigt (GUÉDAS, *C. r.* 140, 1034). Beim Erhitzen gleicher Teile Glycerin und Triacetin auf 200° (KNOLL & Co., *D. R. P.* 122145; *C.* 1901 II, 250). — Farblose dicke Flüssigkeit, sehr hygroskopisch (GERTEL, *J. pr.* [2] 55, 422). Kp<sub>25</sub>: 158° (KNOLL & Co.). D: 1,20 (B.). Leicht löslich in Wasser und

Alkohol, bei Gegenwart von Wasser ziemlich schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol (GEITEL, *J. pr.* [2] 55, 422; 57, 116). — Verseifungsgeschwindigkeit: GEITEL, *J. pr.* [2] 57, 117; J. MEYER, *Z. El. Ch.* 18, 487; *Ph. Ch.* 67, 272. Gibt bei der Destillation unter 40 mm Druck dimolekulares Glycidacetat  $C_6H_{10}O_5$  (Syst. No. 2713) (GEITEL, *J. pr.* [2] 55, 425). Liefert bei der Behandlung mit Alkohol und HCl Glycerin und Essigsäureäthylester (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 278).

Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -diallyläther- $\beta$ -acetat  $C_{11}H_{18}O_4 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2)_2$ . Flüssig. Kp: 240–243°.  $D_{20}^{25}$ : 0,9996 (KISHNER, *HK.* 24, 35; *B.* 25 Ref., 507).

Monoacetat eines „Diglycerins“ (vgl. Bd. I, S. 513)  $C_8H_{16}O_6 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot (HO)C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5(OH)_2$ . *B.* Entsteht in sehr geringer Menge bei der Einw. von siedendem Eisessig auf Glycerin und wird aus den Anteilen gewonnen, die aus Wasser am schwersten in Äther übergehen (GEITEL, *J. pr.* [2] 55, 423). — Farblose Flüssigkeit.  $D_{15}^{16}$ : 1,2323. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther.

Glycerin-diformiat-acetat  $C_7H_{10}O_6 = HCO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHO$  oder  $CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CHO) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CHO$ . *B.* Aus Glycerin und überschüssigem rohem Ameisensäure-essigsäure-anhydrid (BÉHAL, *A. ch.* [7] 20, 426). — Kp<sub>27</sub>: 157°.  $D_0^{16}$ : 1,249.

Diacetat des Glycerins, Glycerindiacetin, Diacetin  $C_8H_{12}O_6 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  oder  $CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$  oder Gemisch beider.

Präparat von Berthelot. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. Glycerin mit 4–5 Tln. Eisessig in geschlossenem Rohr auf 200° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 278; vgl. HÜBNER, MÜLLER, *Z.* 1870, 343). — Flüssigkeit. Kp: 280°;  $D_{15}^{16}$ : 1,184 (*B.*). Gibt mit dem gleichen Volum Wasser eine durchsichtige Mischung; mehr Wasser bewirkt Opalescenz (*B.*). — Wird von Acetylchlorid bei 250° kaum angegriffen (*H., M.*).

Präparat von Geitel. *B.* Man erhitzt 200 g Glycerin mit 500 g Eisessig 8 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden, destilliert alsdann im Vakuum von 20 mm aus dem Wasserbade 152 g Essigsäure ( $D$ : 1,0744) ab, fügt wieder 150 g Eisessig hinzu und erhält abermals 16 Stunden im Sieden und destilliert alsdann 126 g Essigsäure ( $D$ : 1,0715) ab. Das nun verbleibende Produkt nimmt man mit dem gleichen Volum Wasser auf und schüttelt die Flüssigkeit wiederholt mit kleinen Mengen Äther aus. Von den so erhaltenen Fraktionen werden diejenigen, deren Ätherzahl höher als 660 ist, vereinigt, mit Benzol aufgenommen und die Benzol-Lösung wiederholt mit Wasser ausgewaschen. Durch Eindampfen der wäßr. Lösung erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, deren Ätherzahl 627 beträgt. Diese Flüssigkeit destilliert man unter 40 mm Druck im Kohlensäurestrom; die bei 175–176° übergehende Fraktion ist Glycerindiacetin (Ätherzahl 634,5, berechnet 636,4) (GEITEL, *J. pr.* [2] 55, 418, 421). — Farblose Flüssigkeit. Kp<sub>40</sub>: 175–176° (korr.);  $D_{15}^{16}$ : 1,1779 (*G., J. pr.* [2] 55, 421). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, bei Gegenwart von Wasser schwer löslich in Äther, noch schwerer in Benzol (*G., J. pr.* [2] 57, 116). — Verseifungsgeschwindigkeit: GEITEL, *J. pr.* [2] 57, 118; JUL. MEYER, *Ph. Ch.* 67, 274.

Präparat von Laufer. *B.* Aus Epichlorhydrin und Silberacetat im geschlossenen Rohr bei 160° (LAUFER, *J.* 1876, 343). — Öl. Kp: 250–253°.  $D_{20}^{25}$ : 1,148.

Triacetat eines „Diglycerins“ (vgl. Bd. I, S. 513)  $C_{12}H_{20}O_8 = (CH_2 \cdot CO \cdot O)_2C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Wird bei der Einw. von siedendem Eisessig auf Glycerin in geringer Menge erhalten (GEITEL, *J. pr.* [2] 55, 428). — Farblose Flüssigkeit. Kp<sub>40</sub>: 178° bis 179°.  $D$ : 1,1912.

Triacetat des Glycerins, Glycerin-triacetin, Triacetin  $C_9H_{14}O_6 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *V.* Wahrscheinlich in kleiner Menge in einigen Fetten (CHEVREUL, *Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale*, S. 322; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 283); im Öle der Samen des Spindelbaums (*Evonymus europaeus*) (SCHWEIZER, *J. pr.* [1] 53, 441). — *B.* Aus Glycerintribromhydrin und Silberacetat (WURTZ, *C. r.* 44, 781; *A.* 102, 339). Man erhitzt 200 g Glycerin und 500 g Eisessig 8 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden, destilliert alsdann im Vakuum von 20 mm aus dem Wasserbade 152 g Essigsäure ( $D$ : 1,0744) ab, fügt wieder 150 g Eisessig hinzu und erhält das Gemisch fernere 16 Stunden im Sieden und destilliert dann abermals im Vakuum 126 g Essigsäure ( $D$ : 1,0715) ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit vermischt man mit dem gleichen Volum Wasser; dann schüttelt man wiederholt mit kleinen Mengen Äther aus; diese Fraktionen nimmt man mit Benzol auf und wäscht mehrfach mit Wasser; durch Verdunsten der zuletzt mit Soda-Lösung gewaschenen Benzol-Lösung erhält man das Triacetin rein (GEITEL, *J. pr.* [2] 55, 420). Beim Erhitzen von Glycerin und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Camphersulfonsäure (REYCHLER, *C.* 1908 I, 1042). Bei 16-stündigem Kochen von 200 g Diacetin mit 150 g Essigsäureanhydrid und 60 g entwässertem Natriumacetat (SEELIG, *B.* 24, 3467; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 282). — *Darat.* Man erhitzt 20 g Glycerin 1 Stunde lang mit 150 g Essigsäureanhydrid und 1 g Zinkchlorid, vermischt dann mit Äther, wäscht

mit Wasser, trocknet mit  $CaCl_2$  und fraktioniert (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 87, 858). Man erhitzt 20 ccm eingedicktes Glycerin mit 10 ccm Essigsäureanhydrid und 50 g feingepulvertem  $KHSO_4$ ; sobald heftige Reaktion erfolgt, gießt man 20 ccm Essigsäureanhydrid hinzu, kocht noch einige Zeit, läßt erkalten und zieht mit Äther aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand fraktioniert; erst geht Triacetin, dann Diacetin über (BÖTTINGER, *A.* 263, 359). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ : 258–259° (SEELIG, *B.* 24, 3468; PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 87, 859);  $Kp_{40}$ : 171° (SEELIG, *B.* 24, 3467), 172–172,5° (GEITEL, *J. pr.* [2] 55, 420).  $D_{15}^{25}$ : 1,1606 (GEITEL);  $D_{15}^{17}$ : 1,1607 (REYCHLER, *C.* 1908 I, 1042). Mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (SEELIG). 100 ccm der bei 15° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 7,17 g (SEELIG).  $n_D^{25}$ : 1,4328 (PARTHEIL, v. VELSEN, *Ar.* 238, 267). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 168. — Verseifungsgeschwindigkeit: GEITEL, *J. pr.* [2] 55, 429; 57, 118; J. MEYER, *Z. El. Ch.* 13, 490; *Ph. Ch.* 67, 275; KREMAN, *M.* 27, 607; 26, 787, 815. Geht beim Sättigen mit HBr-Gas hauptsächlich in Dibromisopropyl-acetat  $CH_2Br \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2Br$  über; durch Einw. von HBr in Äther-Eisessig entsteht bei 0° Brompropylenglykol-diacetat  $CH_2Br \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Analog verläuft die Reaktion mit HCl (DE LA ACEÑA, *C. r.* 139, 867). Beim Erhitzen mit HBr in Eisessiglösung auf 150–160° entsteht 1.2.3-Tribrompropan (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 87, 859). Über katalytische Umsetzung mit Alkohol zu Äthylacetat und Glycerin s. KREMAN, *M.* 26, 816; 29, 23; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 282. Beim Erhitzen mit Glycerin auf 200° entsteht Monoacetin (KNOLL & Co., D. R. P. 122145; C. 1901 II, 250). Triacetin wird von Ricin (fettspaltendes Enzym des Ricinus-samens) nur sehr langsam gespalten (CONSTEIN, HOYER, WARTENBERG, *B.* 35, 3997).

Glycerin- $\alpha,\beta$ -diacetat- $\gamma$ -nitrat  $C_9H_{17}O_7N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$ . *B.* Aus Glycerin- $\alpha$ -mono-nitrat durch Acetylierung (WILL, *B.* 41, 1120). — Krystalle. *F.*: 18–20°. Unlöslich in Wasser.

Glycerin-acetat-dinitrat  $C_9H_{15}O_7N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$  oder  $O_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$  oder Gemisch beider. *B.* Durch Nitrierung von 40 Tln. Monoacetin mit einem Gemisch von 100 Tln. Salpetersäure (*D.*: 1,513) und 25 Tln. rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) unter 25° (VENDER, *C.* 1907 I, 1001; D. R. P. 209943; C. 1909 I, 1839). — Blaßgelbes Öl.  $D_{15}^{15}$ : 1,45. Unlöslich in Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Äther, Nitroglycerin. Leicht löslich in Salpetersäure.

Triacetat des Butantriols-(1.2.3),  $\alpha,\beta,\gamma$ -Triacetoxylbutan  $C_{10}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . *B.* Aus Butantriol-(1.2.3) und Essigsäureanhydrid bei 150° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 834). —  $Kp_{760,2}$ : 261,8° (korr.);  $Kp_{37}$ : 153–155°.

Triacetat des Butantriols-(1.2.4),  $\alpha,\beta,\delta$ -Triacetoxylbutan  $C_{10}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Butantriol-(1.2.4) durch Acetylierung (WAGNER, *B.* 27, 2437). Aus 3-Oxytetrahydrofuran und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von  $ZnCl_2$  (PARISELLE, *C. r.* 149, 296). —  $Kp_{17}$ : 163–164° (W.);  $Kp_{11}$ : 150° (P.).  $D_4^{25}$ : 1,155 (W.).

Triacetat des 2-Nitroso-2-methylol-propandiols-(1.3)  $C_{10}H_{15}O_6N = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2C \cdot NH \cdot OH$  mit  $CrO_3$  (PILOTY, RUFF, *B.* 31, 223). — Farblose Nadeln aus Methylalkohol. *F.*: 73°. Zersetzt sich über 110°. In flüssiger oder gelöster Form tief blau gefärbt. Etwas löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, Eisessig, Äther; etwas flüchtig mit Alkohol- und Äther-Dämpfen; der Dampf riecht äußerst stechend. Die unter Kühlung bereitete Benzollösung bleibt einige Minuten farblos und scheint dem kryoskopischen Verhalten zufolge die bimolekulare Verbindung zu enthalten (PILOTY, *B.* 31, 456). — Wird von siedendem Wasser kaum verändert. Beim kurzen Erwärmen mit Salzsäure bildet sich unter Abspaltung von Essigsäure und Formaldehyd eine in Wasser lösliche Verbindung.

Triacetat des 2-Nitro-2-methylol-propandiols-(1.3), „Nitroisobutylglycerin-triacetat“  $C_{10}H_{15}O_6N = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2C \cdot NO_2$ . *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-2-methylolbutandiol-(1.3) mit Essigsäureanhydrid (PILOTY, RUFF, *B.* 31, 221). — Prismen aus 95%igem Alkohol. *F.*: 74–75°. Fast unlöslich in Wasser, Ligroin, schwer löslich in Äther, ziemlich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

Triacetat des Pentantriols-(1.2.3),  $\alpha,\beta,\gamma$ -Triacetoxypentan  $C_{11}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Sirup. Riecht etwas nach Zwiebeln.  $Kp_{760}$ : 264–265°;  $Kp_{32}$ : 177°.  $D_4^{25}$ : 1,122;  $D_4^{15}$ : 1,103 (WAGNER, *B.* 21, 3349).

Triacetat des Pentantriols-(1.2.4),  $\alpha,\beta,\delta$ -Triacetoxypentan  $C_{11}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ .  $Kp_{760,4}$ : 269–270°.  $D_4^{25}$ : 1,120;  $D_4^{15}$ : 1,101 (WAGNER, *B.* 21, 3351).



Gegenwart von Essigsäureanhydrid bei 140–150° (G., *Bl.* [3] 9, 219; vgl. *C. r.* 117, 554). — Krystalle (aus Essigsäure). *F*: 85° (G., *C. r.* 116, 724; *Bl.* [3] 9, 219), 89° (P., S.).

**Tetraacetat des inaktiven spaltbaren Erythrits** (vgl. Bd. I, S. 527)  $C_{12}H_{18}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Acetylieren von inaktivem spaltbarem Erythrit (GRINER, *C. r.* 117, 555). Aus gleichen Teilen der l- und d-Verbindung (MAQUENNE, BERTRAND, *C. r.* 132, 1566). — Krystalle. *F*: unscharf 50–51° (M., B.); *F*: 53° (G.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (M., B.).

**Tetraacetat des d-Erythrits** (vgl. Bd. I, S. 527)  $C_{12}H_{18}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus d-Erythrit und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Zinkchlorid (MAQUENNE, BERTRAND, *C. r.* 132, 1420). — Sirup von bitterem Geschmack. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform.  $[a]_D: -19,28^\circ$  in Chloroform ( $p = 5$ ).

**Tetraacetat des l-Erythrits** (vgl. Bd. I, S. 528)  $C_{12}H_{18}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus l-Erythrit und Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Zinkchlorid (MAQUENNE, BERTRAND, *C. r.* 132, 1420). — Sirup von bitterem Geschmack. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform.  $[a]_D: +21,6^\circ$  in Chloroform ( $p = 29$ ).

**Tetraacetat des Pentaerythrits**  $C_{15}H_{20}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_4 C$ . *B.* Beim Erwärmen von Pentaerythrit mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (TOLLENS, WIGAND, *A.* 265, 327) oder Zinkchlorid (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 87, 860). — Nadeln. *F*: 84° (T., W.), 84° bis 86° (P., S.).

**Tetraacetat des Divinylglykol-dihypochlorits** (vgl. Bd. I, S. 529)  $C_{14}H_{20}O_8Cl_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_8Cl_2$ . *F*: 169–170° (GRINER, *A. ch.* [6] 26, 379).

**Tetraacetat eines Mannit-dichlorhydrins** (vgl. Bd. I, S. 529)  $C_{14}H_{20}O_8Cl_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_8Cl_2$ . *B.* Durch Erhitzen des (aus Mannit und Salzsäure erhältlichen) Mannit-dichlorhydrins mit Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid (GRINER, *A. ch.* [6] 26, 380). Kleine Rauten. *F*: 128–130°.

**Tetraacetat eines Mannit-dichlorhydrins**  $C_{14}H_{20}O_8Cl_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_8Cl_2$ . *B.* Durch 14-tägige Einw. von 5 cm verflüssigtem Chlorwasserstoff auf 10 g Hexaacetylmannit (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 35, 842). — Krystallinisches Pulver. *F*: 214° (korr.). Größtenteils unzersetzt destillierbar. Löslich in ca. 85 Tln. siedendem Essigester, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, fast unlöslich in Wasser.

**Tetraacetat eines Dichlor-octantetrols** (vgl. Bd. I, S. 533)  $C_{16}H_{24}O_8Cl_2 = CH_3 \cdot C_2H_4Cl(O \cdot CO \cdot CH_2) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2) \cdot C_2H_4Cl(O \cdot CO \cdot CH_2) \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Dichlorhydrin  $C_8H_{14}Cl_2(OH)_4$  des Octanhexols-(2.3.4.5.6.7) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas  $ZnCl_2$  (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 278). — Prismen aus Eisessig. *F*: 217°. Leicht flüchtig.

**Pentaacetat eines Dulcitol-chlorhydrins**  $C_{18}H_{26}O_{10}Cl = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_5 C_6H_8Cl$ . *B.* Bei 6-stündigem Kochen von 1 Tl. Dulcitol mit (6–8 Mol.-Gew.) Acetylchlorid am Kühler (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 154). — Mikroskopische Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 160°. Fast unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit diesen Flüssigkeiten in HCl und Dulcitolpentaacetat. Beim Erwärmen mit Essigsäure entsteht Dulcithexacetat.

**Pentaacetat des Heptan-pentols-(1.2.4.6.7)**  $C_{17}H_{26}O_{10} = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH[CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2]_2$ . *B.* Aus dem Anhydrid  $C_7H_{14}O(OH)_5$  des Heptanpentols-(1.2.4.6.7) durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 120° (REFORMATSKI, *J. pr.* [2] 41, 61; vgl. DUBINIEWICZ, *Ze.* 21, 472; *B.* 22 Ref., 802). Aus dem Acetat des 1.2.6.7-Tetra-*brpm*-heptanols-(4) und Silberacetat in Eisessig beim Erhitzen auf 160° (SAIZEW, *A.* 185, 138). — Sirupöse Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser.

**Hexaacetat des d-Sorbit's** (vgl. Bd. I, S. 533)  $C_{18}H_{26}O_{12} = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Sirup (VINCENT, DELACHANAL, *C. r.* 109, 678).

**Hexaacetat des d-Mannits** (vgl. Bd. I, S. 534)  $C_{18}H_{26}O_{12} = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *Darst.* Man erwärmt 1 Tl. Mannit mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid und einem kleinen Stück geschmolzenem Zinkchlorid (FRANCHIMONT, *B.* 12, 2059; vgl. SCHÜTZENBERGER, *A. ch.* [4] 21, 256; *A.* 160, 94; BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 107). — Krystalle (aus Eisessig). *F*: 119° (B.). Löst sich im

Kohlensäureströme sublimieren (B.). Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther, etwas löslich in heißem Alkohol, leicht in Eisessig (B.). Rechtsdrehend (B.). — Verseifung durch Alkali: KREMMANN, *M.* 26, 787.

Mannitan-acetate und ähnliche Verbindungen s. Bd. I, S. 539.

**Hexaacetat des d-Idits** (vgl. Bd. I, S. 544), Sorbierit-hexaacetat  $C_{13}H_{20}O_{11} = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Sorbierit und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas wasserfreiem  $ZnCl_2$  (BERTRAND, *C. r.* 139, 804, 984; *Bl.* [3] 33, 167, 266; *A. ch.* [8] 3, 243; 10, 455). — Blättchen aus Alkohol. F: 121,5°.  $[\alpha]_D^{25}$ : -25,65° (in 5%iger Lösung in Chloroform).

**Hexaacetat des l-Idits** (vgl. Bd. I, S. 544)  $C_{13}H_{20}O_{11} = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Blättchen. F: 121,5°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +25,33° (in 5%iger Chloroformlösung) (BERTRAND, LANZENBERG, *C. r.* 143, 293; *Bl.* [3] 35, 1077).

**Diacetat des Dulcits** (vgl. Bd. I, S. 544)  $C_{10}H_{18}O_8 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_{12}O_4$ . B. Beim Eintragen von 10 Tln. Dulcit in ein kochendes Gemisch von 12 Tln. Essigsäureanhydrid und 120 Tln. Eisessig (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 147). — Dünne Tafeln (aus Wasser). F: 175° (B.). Ziemlich löslich in heißem Wasser und in heißer Essigsäure, sehr wenig in kaltem Wasser und in kochendem Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther (B.). Inaktiv (CROSSLEY, *B.* 25, 2564). — Gibt beim Verseifen Dulcit und etwas Dulcitan (B.).

**Pentaaacetat des Dulcits**  $C_{16}H_{24}O_{11} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_5 C_6H_8O_4$ . B. Bei 1-stdg. Kochen von Dulcitchlorhydrin-pentaaacetat  $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_5 C_6H_8Cl$  (s. o.) mit Alkohol (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 156). — Nadeln. F: 163° (korr.). In kochendem Alkohol weniger löslich als das Hexaacetat (s. u.). Inaktiv. — Gibt beim Verseifen Dulcit und nur Spuren von Dulcitan  $C_6H_8O(OH)_4$ . Verbindet sich bei 180° mit Essigsäureanhydrid zu Dulcithexaacetat.

**Hexaacetat des Dulcits**  $C_{18}H_{26}O_{13} = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch 6-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Dulcit mit 4–5 Tln. Essigsäureanhydrid und Eisessig auf 185° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 150). — Blättchen (aus Alkohol). F: 171° (korr.). Sublimierbar. — Löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem und in Äther, fast unlöslich in Wasser. Inaktiv. — Wird von Wasser oder Alkalien verseift, wobei neben Dulcit wenig Dulcitan entsteht.

Dulcitan-acetate (und ähnliche Verbindungen) s. Bd. I, S. 546.

**Heptaacetat des d-Glyko- $\alpha$ -heptits** (vgl. Bd. I, S. 548)  $C_{21}H_{30}O_{14} = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus d-Glyko- $\alpha$ -heptit beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas  $ZnCl_2$  (E. FISCHER, *A.* 270, 82). — Tafeln (aus Wasser). F: 113° bis 115°.

**Heptaacetat des d-Glyko- $\beta$ -heptits** (vgl. Bd. I, S. 548)  $C_{21}H_{30}O_{14} = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus d-Glyko- $\beta$ -heptit und siedendem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas  $ZnCl_2$  (PHILIPPE, *C. r.* 147, 1482). — Farbloses halbflüssiges Harz. F: ca. 50°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Chloroform, schwer in Wasser.  $[\alpha]_D^{25}$ : +34,8° (in 10%iger alkoholischer Lösung). — Wird bereits durch kaltes Wasser zersetzt.

**Heptaacetat des d-Mannoheptits** (vgl. Bd. I, S. 548), Perseitheptaacetat  $C_{21}H_{30}O_{14} = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Kristallpulver. F: 119° (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 19, 12). Sublimierbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

#### f) Acetate von Oxo-Verbindungen.

**Acetat des Formaldehyd-monomethylacetals, Methylenglykol-methyläther-acetat**  $C_7H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2$ . B. Aus Chlordimethyläther (Bd. I, S. 580)  $CH_3 \cdot O \cdot CH_2Cl$  und Kaliumacetat (FRIEDEL, *B.* 10, 492). — Kp: 117–118°. — Zerfällt mit Alkalien oder Wasser in Methylalkohol, Essigsäure und Trioxymethylen.

**Acetat des Formaldehyd-monoäthylacetals, Methylenglykol-äthyläther-acetat**  $C_9H_{16}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Chlormethyl-äthyl-äther  $CH_3Cl \cdot O \cdot C_2H_5$  und Natriumacetat (DE GASPARI, *G.* 27 II, 297). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 130–131°. Schwerer als Wasser.

**Formaldehyd-bis-[acetoxymethyl]-acetal, Methylenglykol-bis-[acetoxymethyl]-äther**  $C_7H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man erhitzt Polyoxymethylen in einem Strom von HCl-Gas auf 180°, fraktioniert darauf im HCl-Strom und behandelt die bei 160–170° destillierende Fraktion mit geschmolzenem Natriumacetat (GRASSI, MASELLI, *G.* 28 II, 486, 493). — Kp: 245–246°.

**Bis-[acetoxymethyl]-äther**  $C_6H_{10}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Bis-chlormethyl-äther  $O(CH_2Cl)_2$  und geschmolzenem Natriumacetat (GRASSI, MASELLI,

G. 28 II, 493). Durch Erhitzen von Polyoxymethylen mit der äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid in Gegenwart von  $ZnCl_2$  auf  $130^\circ$ , neben Methylendiacetat (DESCUDÉ, *Bl.* [3] 27, 870). — Farblose Flüssigkeit. Kp:  $208-209^\circ$  (G., M.); Kp:  $204-207^\circ$ ;  $K_{P_4}$ :  $102^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,166 (D.). Ziemlich löslich in Wasser (D.). — Wird durch wäßr. Natronlauge leicht verseift (D.).

**Diacetat des Formaldehydhydrats, Methylenglykol-diacetat, Methylendiacetat**  $C_2H_4O_4 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Methylenjodid und Silberacetat (BUTLEROW, *C. r.* 46, 596; A. 107, 111). Aus Essigsäurechloromethylester  $C_2H_5O_2 \cdot CH_2Cl$  und Kaliumacetat (HENRY, *B.* 6, 741). Durch Erhitzen von Polyoxymethylen mit der äquimolekularen Menge Essigsäureanhydrid in Gegenwart von  $ZnCl_2$  auf  $130^\circ$ , neben Bis-[acetoxy-methyl]-äther  $(CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2O$  (DESCUDÉ, *Bl.* [3] 27, 869). — Flüssig. Anfangs geruchlos, später stechend wie Formaldehyd riechend (DESCUDÉ, *A. ch.* [7] 29, 514). Kp:  $170^\circ$  (BUTLEROW).  $D_4^{20}$ : 1,136 (D., *Bl.* [3] 27, 869), 1,132 (D., *A. ch.* [7] 29, 514). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther in allen Verhältnissen (DESCUDÉ, *A. ch.* [7] 29, 513). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  Essigsäure und Polyoxymethylen (B., A. 111, 245). Reagiert mit konz. Schwefelsäure unter Bildung von saurem Methylensulfat  $CH_2(O \cdot SO_3H)_2$  (D., *A. ch.* [7] 29, 515). Liefert beim Erhitzen mit Bleioxyd im geschlossenen Rohr Bleiacetat und Polyoxymethylen (D., *A. ch.* [7] 29, 514). Alkoholisches Ammoniak erzeugt in der Kälte Hexamethylentetramin, Acetamid und Ammonacetat (D., *A. ch.* [7] 29, 516; *C. r.* 135, 694). Bei der Einw. von Anilin in Gegenwart von Äther entstehen Acetanilid und polymeres Methylenanilin (Syst. No. 1604) (D., *A. ch.* [7] 29, 516).

**Chlormethyl-acetat**  $C_2H_3O_2Cl = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2Cl$ . B. Aus äquimolekularen Mengen Polyoxymethylen und Acetylchlorid bei  $100^\circ$  (HENRY, *C.* 1900 I, 1122); die Gegenwart von  $ZnCl_2$  begünstigt die Reaktion sehr (DESCUDÉ, *C. r.* 132, 1568; H., *C. r.* 133, 97). Durch Einw. von Chlor auf Essigsäuremethylester in der Kälte (HENRY, *B.* 6, 740; CENSI, *C.* 1900 I, 594). Durch Behandlung von Essigsäuremethylester mit Sulfurylchlorid (H., *C.* 1900 I, 1122). — Darst. Aus Acetylchlorid und Polyoxymethylen bei Anwesenheit von  $ZnCl_2$ . Hierbei ist nur ein sehr geringer Überschuß von Polyoxymethylen zu nehmen und das Reaktionsprodukt im Vakuum abzudestillieren (D., *Bl.* [3] 27, 869). — Farblose Flüssigkeit von reizendem Geruch. Kp<sub>760</sub>:  $115-116^\circ$  (HENRY, *B.* 6, 741); Kp:  $110-112^\circ$  (D., *C. r.* 132, 1568).  $D_4^{20}$ : 1,1953 (HENRY). — Zersetzt sich mit Wasser in HCl, Essigsäure und Formaldehyd (H., *B.* 6, 741; *C.* 1900 I, 594; D., *C. r.* 132, 1568). Gibt bei der Einw. von Alkoholen bei mäßiger Wärme ein Gemisch von Dialkylformal  $CH_2(O \cdot R)_2$  und Alkylacetat  $CH_3 \cdot CO \cdot R$  (DESCUDÉ, *Bl.* [3] 29, 47). Liefert bei der Einw. von Alkalialkoholaten in energischen Reaktionen durch sekundäre Einw. des Alkohols auf die primär entstehende Verbindung  $CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot OR$  die gleichen Produkte (D., *Bl.* [3] 27, 1215).

**Brommethyl-acetat**  $C_2H_3O_2Br = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2Br$ . B. Aus äquimolekularen Mengen Polyoxymethylen und Acetylbromid bei gewöhnlicher Temperatur, schließlich bei  $100^\circ$  (HENRY, *C.* 1900 I, 1122). — Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: ca.  $130^\circ$ ; Kp<sub>760</sub>:  $70^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,6560. Unlöslich in Wasser, mit dem es sich allmählich zu HBr, Essigsäure und Formaldehyd umsetzt.

**Acetat des Acetaldehyd-monoäthylacetals, Äthylidenglykol-äthyläther-acetat**  $C_6H_{12}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch 3-stdg. Erhitzen von Acetal mit Essigsäureanhydrid auf  $150^\circ$  (CLAISEN, *B.* 31, 1018). — Öl von angenehmem Geruch. Kp:  $125-130^\circ$ . D: 0,941. — Wird von kaltem Wasser allmählich, von siedendem rasch in Alkohol, Aldehyd und Essigsäure zerlegt.

**Bis-[α-acetoxy-äthyl]-äther**  $C_8H_{16}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Bis-[α-chlor-äthyl]-äther  $CH_3 \cdot CHCl \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$  und wasserfreiem Natriumacetat; man läßt acht Tage in der Kälte stehen und zieht dann mit absolutem Äther aus (GEUTHER, *A.* 226, 223). — Flüssig. Kp:  $191-193^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,071;  $D_4^{20}$ : 1,067. — Wird von kaltem Wasser langsam, von heißem rasch zerlegt in Aldehyd und Essigsäure. Setzt sich beim Erhitzen mit Buttersäureanhydrid auf  $180^\circ$  um in Bis-[α-butyroxyäthyl]-äther und Essigsäureanhydrid (G., A. 226, 229). Einw. von Ammoniak: G., A. 245, 102.

**Diacetat des Acetaldehydhydrats, Äthylidenglykol-diacetat, Äthylidendiacetat**  $C_6H_{10}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot CH_2$ . B. Man erhitzt Acetaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf  $180^\circ$  (GEUTHER, *A.* 106, 250) oder mit Acetylchlorid auf  $100^\circ$  (FRANCHIMONT, *R.* 1, 248). Aus α-Chloräthylacetat  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$  und Silberacetat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 275) oder Kaliumacetat in alkoholischer Lösung (R. SCHIFF, *B.* 9, 304). — Flüssig. Siedet bei  $168,8^\circ$  (korr.) (G.).  $D_4^{20}$ : 1,061 (SCHIFF). — Zerfällt mit Ätzkali in Acetaldehyd und Kaliumacetat (G.).

**Acetat des Acetaldehydhydrochlorids, [α-Chlor-äthyl]-acetat**  $C_4H_7O_2Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$ . B. Bei Einw. von Chlor auf Acetaldehyd (WURTZ, *A. ch.* [3] 49, 59; A.

102, 94). Aus Aldehyd und Acetylchlorid bei 100°, neben Äthylidendiacetat (SIMPSON, *C. r.* 47, 874; *A.* 109, 156). Aus Paraldehyd und Acetylchlorid (FRANCHIMONT, *R. I.* 246). Die Reaktion verläuft bei Gegenwart einer Spur  $\text{ZnCl}_2$  bedeutend energischer (DESCUDÉ, *C. r.* 132, 1568). —  $\text{Kp}_{740}$ : 121,5° (geringe Zersetzung) (Fr.);  $\text{Kp}_{740}$ : 119–120° (D.).  $\text{D}_{20}^{25}$ : 1,114 (Fr.). — Einw. von Chlor: KESSEL, *B.* 10, 1999; vgl. dazu K., *B.* 11, 1916. Bei der Einw. von Brom entsteht  $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$  (KESSEL, *B.* 10, 1995; *11*, 1916). Wasser zersetzt rasch in der Wärme, Kalilauge zersetzt zu  $\text{KCl}$ , Acetaldehyd und Kaliumacetat (SIMPSON). Durch Einw. von Silberacetat entsteht Äthyliden-diacetat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 275).

**Acetat des Acetaldehydhydrobromids**, [ $\alpha$ -Brom-äthyl]-acetat  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus Acetylbromid und Acetaldehyd bei 130° (TAWILDAROW, *A.* 176, 21). — Flüssig. Siedet bei 135–145° nicht ohne Zersetzung. Sehr unbeständig.

**Acetat des Chloracetaldehyd-monoäthylacetals**, Chloräthylidenglykol-äthyl-äther-acetat, [ $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -äthoxy-äthyl]-acetat  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus  $\alpha,\beta$ -Dichlor-diäthyl-äther  $\text{ClCH}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  und Silberacetat (BAUER, *A.* 134, 176). —  $\text{Kp}$ : 170°.

**Acetat des Chloracetaldehydhydrochlorids**, [ $\alpha,\beta$ -Dichlor-äthyl]-acetat  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Durch Übergießen von Chloracetaldehydhydrat mit Acetylchlorid (NATTERER, *M.* 3, 453). Durch Reduktion des [ $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -Tetrachloräthyl]-acetats mit Zink und Essigsäure (CURIE, MILLIET, *B.* 9, 1611). — Fruchtartig riechendes Öl. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 160–165°. Unlöslich in Wasser.

**Diacetat des Dichloracetaldehydhydrats**, Dichloräthyliden-diacetat  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2 = (\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O})_2\text{CH}\cdot\text{CHCl}_2$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Acetylchlorid und 1 Mol.-Gew. Dichloracetaldehydhydrat (DELACRE, *Bl.* [2] 48, 714). — Krystalle.  $\text{F}$ : 52°.  $\text{Kp}$ : 220–222°.

**Acetat des Dichloracetaldehydhydrochlorids**, [ $\alpha,\beta,\beta$ -Trichlor-äthyl]-acetat  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CHCl}_2$ . *B.* Aus Acetylchlorid und Dichloracetaldehyd (DELACRE, *Bl.* [2] 48, 714). —  $\text{Kp}$ : 185°.

**Acetat des Chloral-äthylalkoholats**, Trichloräthylidenglykol-äthyläther-acetat („Chloraläthylacetat“)  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CCl}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Chloralalkoholat und Acetylchlorid (V. MEYER, DULK, *A.* 171, 69). — Flüssig.  $\text{Kp}$ : 198°.  $\text{D}_{20}^{25}$ : 1,327 (V. M., D.). — Alkoholisches Kali spaltet Chloroform ab (BUSCH, *B.* 11, 447). Mit Cyankalium entstehen unter Entwicklung von Blausäure Kaliumchlorid und dichloressigsaures Kalium (*B.*).

**Acetat des Chloral-propylalkoholats**  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CCl}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Bei Einw. von 7,6 g Acetylchlorid auf 19 g Chloral-propylalkoholat (neben  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CCl}_3$  und Propylacetat) (GABUTTI, *G.* 31 I, 89). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $\text{Kp}$ : 114–116°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

**Acetat des Chloral-allylalkoholats**  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CCl}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ . *B.* Aus Chloralallylalkoholat und Acetylchlorid (OLIVIERI, *G.* 14, 13). — Flüssig.  $\text{Kp}$ : 105–107°.

**Diacetat des Chloralhydrats**, Trichloräthyliden-diacetat  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_3 = (\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O})_2\text{CH}\cdot\text{CCl}_3$ . *B.* Wasserfreies Chloral und Essigsäureanhydrid werden auf 150° erhitzt (V. MEYER, DULK, *A.* 171, 73). — Flüssig; unlöslich in Wasser.  $\text{Kp}$ : 221–222°;  $\text{D}_{20}^{25}$ : 1,422 (M., D.). — Kalilauge spaltet erst beim Kochen Chloroform ab (M., D.). Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol in Chloralalkoholat und Essigester (REBUFFAT, *G.* 17, 408).

**Acetat des Chloralhydrochlorids**, [ $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -Tetrachlor-äthyl]-acetat  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CCl}_3$ . *B.* Aus wasserfreiem Chloral oder Chloralhydrat und Acetylchlorid (V. MEYER, DULK, *A.* 171, 67). — Flüssig.  $\text{Kp}$ : 185° (M., D.), 188–189° (HÜBNER, *Z.* 1870, 345), 193° (DELACRE, *Bl.* [2] 48, 716).  $\text{D}_{20}^{25}$ : 1,4761. — Spaltet beim Erhitzen mit Kalilauge Chloroform ab (M., D.). Gibt bei der Reduktion den Essigsäureester des  $\alpha,\beta$ -Dichloräthylalkohols (CURIE, MILLIET, *B.* 9, 1611).

**Acetat des Chloralhydrobromids**, [ $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -brom-äthyl]-acetat  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Br} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CCl}_3$ . *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von Chloral und Acetylbromid im Wasserbade (GABUTTI, BARGELLINI, *G.* 31 I, 82). — Öl.  $\text{Kp}_{735}$ : 106°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Konz. Alkalilösungen spalten in der Wärme Chloroform ab.

**Acetat des Chloralhydrojodids**, [ $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -jod-äthyl]-acetat  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_3\text{I} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CHI}\cdot\text{CCl}_3$ . *B.* Aus Chloral und Acetyljodid (GABUTTI, BARGELLINI, *G.* 31 I, 84). — Öl, das sich beim Erhitzen auch unter vermindertem Druck unter Jodausscheidung zersetzt.

**Diacetat der Verbindung von Chloral mit Phosphorwasserstoff** (vgl. Bd. I, S. 624),  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2\text{P} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CCl}_3)\cdot\text{PH}\cdot\text{CH}(\text{CCl}_3)\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus der Verbindung  $[\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})]_2\text{PH}$  und Acetylchlorid (GIRARD, *Bl.* [2] 46, 338). — Krystalle mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

**Diacetat des Bromalhydrats, Tribromäthyliden-diacetat**  $C_6H_5O_4Br_3 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot CBr_3$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen von wasserfreiem Bromal und Acetanhydrid (GABUTTI, *G.* 30 II, 191). — Krystalle (aus Äther). *F.* 76°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

**Acetat des Bromalhydrochlorids, [ $\alpha$ -Chlor- $\beta,\beta,\beta$ -tribrom-äthyl]-acetat**  $C_6H_5O_4ClBr_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CHCl \cdot CBr_3$ . *B.* Aus Bromal und Acetylchlorid (GABUTTI, *G.* 30 II, 193). — Öl. Siedet bei 45° unter teilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

**Acetat des Bromalhydrobromids, [ $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -Tetrabrom-äthyl]-acetat**  $C_6H_5O_4Br_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CHBr \cdot CBr_3$ . *B.* Aus Bromal und Acetylbromid (GABUTTI, *G.* 30 II, 195). — Öl. *Kp.* 75° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

**Diacetat des Bis- $[\beta,\beta,\beta$ -trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-sulfids** (vgl. Bd. I, S. 623)  $C_8H_9O_4Cl_3S = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CCl_3) \cdot S \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man behandelt die aus Chloralhydrat und  $H_2S$  entstehende Verbindung  $[CCl_3 \cdot CH(OH)]_2S$  mit Acetylchlorid (WYSS, *B.* 7, 212). — Prismen (aus Alkohol). *F.* 78°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform.

**Diacetat der Bis-[oxy-isopropyl]-unterphosphorigen Säure**  $C_{10}H_{19}O_6P = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot PO(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erwärmen der Bis-[oxyisopropyl]-unterphosphorigen Säure mit Essigsäureanhydrid (MARIE, *C. r.* 133, 819; *A. ch.* [8] 3, 352). — Krystalle (aus Alkohol). *F.* 171°.

**Acetat des Butyrolchloralhydrochlorids, [ $\alpha,\beta,\beta,\gamma$ -Tetrachlor-butyl]-acetat**  $C_6H_5O_4Cl_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ . *B.* Beim Erhitzen von Butyrolchloral und Acetylchlorid (PINNER, *A.* 179, 41). — Flüssig. *Kp.* 220°.

**Diacetat des Isovaleraldehydhydrats, Isoamyliden-diacetat**  $C_9H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Isovaleraldehyd und Essigsäureanhydrid auf 200° (GUTHRIE, KOLBE, *A.* 109, 298; vgl. SEMMLER, *B.* 42, 2014). — *Kp.* 195° (Zers.). *D.* 0,963 (*G.*, *K.*).

**Acetat des Isovaleraldehydhydrochlorids, [ $\alpha$ -Chlor-isoamyl]-acetat („Isovaleraldehyd-acetylchlorid“)**  $C_9H_{18}O_4Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von Isovaleraldehyd und Acetylchlorid auf 190° (SIMPSON, *Bl.* [2] 31, 410). — Flüssig. *Kp.* 118–128° (Zers.). *D*<sup>17</sup>: 0,987. — Wird von Wasser langsam zersetzt.

**Diacetat der Bis-[oxyisoamyl]-unterphosphorigen Säure**  $C_{14}H_{27}O_6P = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot PO(OH) \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Säure und Acetylchlorid (VILLE, *A. ch.* [6] 23, 329). — Sirup. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

**Diacetat des Önanthaldehydhydrats, Önanthyliden-diacetat**  $C_{11}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Neben viel enol-*n*-Heptanalacetat  $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH:CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  beim Kochen von Önanthaldehyd mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SEMMLER, *B.* 42, 1161). — *Kp*<sub>10</sub>: 122–124° (teilweise Zersetzung). *D*<sup>20</sup>: 0,963. *n*<sub>D</sub>: 1,427. — Liefert beim Kochen Essigsäureanhydrid (resp. Essigsäure) und Önanthaldehyd (resp. enol-*n*-Heptanalacetat).

**Acetat der [ $\alpha$ -Oxy-*n*-heptyl]-unterphosphorigen Säure** (vgl. Bd. I, S. 698)  $C_9H_{19}O_6P = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot PO_2H_2$ . *B.* Aus der Säure und Acetylchlorid (VILLE, *A. ch.* [6] 23, 323). — Dickflüssig.

**Diacetat der Bis- $[\alpha$ -oxy-*n*-heptyl]-unterphosphorigen Säure** (vgl. Bd. I, S. 698)  $C_{18}H_{35}O_6P = [CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)]_2PO \cdot OH$ . *B.* Aus der Säure und Acetylchlorid (VILLE, *A. ch.* [6] 23, 317). — Mikroskopische Nadelchen (aus Alkohol). *F.* 94°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

**Diacetat des Octanalhydrats, Octyliden-diacetat**  $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . *B.* Neben enol-*n*-Octanalacetat  $CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH:CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  durch Kochen von Octanal mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SEMMLER, *B.* 42, 1162). — *Kp*<sub>10</sub>: 133–136° (unter teilweiser Zersetzung).

**Diacetat des Acroleinhydrats, Allyliden-diacetat**  $C_7H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot CH:CH_2$ . *B.* Aus Acrolein und Essigsäureanhydrid bei 100° (HÜBNER, GEUTHER, *A.* 114, 47). — *Kp.* 180°. *D*<sup>22</sup>: 1,076.

**Diacetat des Crotonaldehydhydrats, Crotyliden-diacetat**  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot CH:CH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Crotonaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 130° (LAGERMARK, ELTERKOW, *J.* 11, 79). Aus Aldol und Essigsäureanhydrid bei 100° (WURTZ, *C. r.* 74, 1361). — Flüssig. Riecht nach Fuselöl. *Kp.* 205–210°; *Kp*<sub>20</sub>: 150–160° (*L.*, *E.*; *W.*). *D*<sup>14</sup>: 1,05 (*L.*, *E.*). — Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser leicht in Crotonaldehyd und Essigsäure (*L.*, *E.*).

**Diacetat des Citronellals**  $C_{14}H_{24}O_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 \cdot H \cdot C_6H_{17}$  (vgl. B. I, S. 745). *B.* Beim Kochen von Citronellal mit Acetanhydrid und Natriumacetat (SEMMLER, *B.* 42, 2016). — Beim Destillieren scheint geringe Essigsäureabspaltung einzutreten.

**Diacetat des Glyoxal-bis-hydrochlorids,  $\alpha,\beta$ -Dichlor-äthylenglykol-diacetat, Dichloräthylen-diacetat**  $C_4H_4O_4Cl_2 = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot O \cdot CO \cdot CH_2$ . *B.* Aus Acetylen und Unterchlorigsäure-essigsäure-anhydrid  $CH_3 \cdot CO \cdot OCl$  (PRUDHOMME, *C. r.* 70, 1136; *Z.* 1870, 379). — Flüssig.  $K_{p_{20}}$ : 120°.

#### g) Acetate von Oxy-oxo-Verbindungen.

**Acetat der  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy-äthan- $\beta$ -sulfonsäure** (vgl. Bd. I, S. 818)  $C_4H_7O_5BrS = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot SO_3H$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Erhitzen von bromoxy-äthansulfonsaurem Kalium mit Essigsäureanhydrid (KOHLER, *Am.* 21, 355). —  $KC_4H_6O_5BrS$ . Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

**Acetat des racem. Milchsäurealdehyds,  $\alpha$ -Acetoxy-propionaldehyd**  $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ . *B.* Durch Erhitzen von racem.  $\alpha$ -Jodpropionaldehyd mit Silberacetat in absol. Alkohol auf 100° (NEF, *A.* 335, 266). — Schwacharomatisch riechendes Öl.  $K_{p_{15}}$ : 52–55°. Erwärmt sich bei Zusatz von Wasser und Alkohol unter Hydrat- oder Alkoholatbildung. — Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 100° glatt in Acetol und Essigsäure gespalten.

**Acetat des Acetylcarbinols, Acetol-acetat, Acetoxy-aceton**  $C_5H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von Chloracetylaceton  $CH_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CO \cdot CH_3$  mit alcoholischem Kaliumacetat (COMBES, *C. r.* 111, 422). Durch 18-stdg. Erhitzen von Bromacetol (33,5 g), Methylalkohol (50 g) und Kaliumacetat (26 g) auf 100° (NEF, *A.* 335, 260; vgl. HENRY, *B.* 5, 966; BREUER, ZINCKE, *B.* 13, 638; PERKIN jun., *Soc.* 59, 788). Durch 6-stdg. Erhitzen von Bromacetol (80 g), Eisessig (72 g) und geschmolzenem Natriumacetat (72 g) (NEF, *A.* 335, 262; vgl. KLING, *A. ch.* [8] 5, 479). — Süßlich riechendes Öl.  $K_{p_{700}}$ : 172° (KL., *A. ch.* [8] 5, 480), 174–175° (PERKIN, *Soc.* 59, 789);  $K_{p_{230}}$ : 137–138° (P.);  $K_{p_{15}}$ : 74,5° (COMBES);  $K_{p_{18}}$ : 73–74° (NEF, *A.* 335, 262).  $D_4^{20}$ : 1,0912;  $D_4^{25}$ : 1,0803;  $D_4^{30}$ : 1,0719 (P.);  $D_4^{20}$ : 1,0530 (KL.).  $n_D^{20}$ : 1,4197 (KL.). Molekularrefraktion: KL. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Pottasche-Lösung (HENRY, *B.* 5, 966). — Zerfällt beim Leiten durch eine auf 430–450° erhitzte Röhre teilweise unter Bildung von Acetaldehyd, wenig Crotonaldehyd und Essigsäure (NEF, *A.* 335, 263). Beim Erwärmen mit Kupfervitriol und Natronlauge entsteht Milchsäure und wahrscheinlich auch etwas Brenztraubensäure (BREUER, ZINCKE, *B.* 13, 639). Wird selbst durch kaltes Wasser rasch verseift, desgl. durch Methylalkohol im geschlossenen Rohr bei 158° (KL.; NEF). Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin-Hydrochlorid und Kaliumacetat in heißer alkoholischer Lösung Methylglyoxim (FORSTER, FIERZ, *Soc.* 93, 84; vgl. KLING, *A. ch.* [8] 5, 482); bildet bei allmählicher Einw. der äquimolekularen Menge Hydroxylamin in kalter wäßr. Lösung das Oxim  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(N:OH) \cdot CH_3$  (KL., *A. ch.* [8] 5, 481). Liefert bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in der Kälte Methyläthylcarbinol und das Acetat  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_2H_5$  (KL., *C. r.* 137, 758; *Bl.* [3] 31, 17; *A. ch.* [8] 5, 482).

**Oxim des Acetolacetats, Acetoxy-acetoxim**  $C_5H_8O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(N:OH) \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetolacetat und Hydroxylamin in Wasser (KLING, *A. ch.* [8] 5, 481). —  $K_{p_{20}}$ : 143–144°.

**Acetat des Chloracetylcarbinols, Chloracetol-acetat**  $C_5H_7O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus Chloracetylcarbinol und Essigsäureanhydrid oder aus  $[\beta$ -Chlorallyl]-acetat  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CCl:CH_2$  und unterchloriger Säure (SMIRNOW, *Ж.* 35, 866; *C.* 1904 I, 576). —  $K_{p_{12}}$ : 108–109°.

**Acetat des Butanol-(3)-als-(1),  $\beta$ -Acetoxy-butyraldehyd, Aldolacetat**  $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$ . *B.* Aus Aldol und Essigsäureanhydrid bei 100° (WURTZ, *C. r.* 74, 1363). — Siedet im Vakuum bei 100–110°. Löslich in Alkohol, nicht in Wasser. — Beim Erhitzen mit Barythydrat werden Bariumacetat und ein Harz gebildet.

**Acetat des Butanol-(1)-ons-(2), Acetat des Propionylcarbinols**  $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1-Chlorbutanon-(2) durch Erwärmen mit Kaliumacetat in Alkohol (HENRY, *C.* 1900 I, 1123; VAN REYMENT, *C.* 1901 I, 95). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $K_p$ : 176° (H.; v. R.), 178–180° (KLING, *A. ch.* [8] 5, 540).  $D^{20}_{15}$ : 1,029 (v. R.). Löslich in Wasser (v. R.).  $n^{20}_D$ : 1,4151 (v. R.).

**Acetat des Butanol-(3)-ons-(2), Acetoin-acetat**  $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Chlorbutanon-(2) durch Erwärmen mit Kaliumacetat in Alkohol (HENRY, *C.* 1900 I, 1123; VAN REYMENT, *C.* 1901 I, 95; vgl. VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 813). Durch Einw. von Acetylchlorid auf die feste Natriumverbindung des Acetoin  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ ,

neben dem Diacetat  $CH_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_3) : C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$  (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 635). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $K_p$ : 160° (VLADESCO), 164° (HENRY; v. REYMENTANT);  $K_{p_{20}}$ : 75–85° (B., L.).  $D_4^{20}$ : 1,059 (B., L.).  $D_{15}^{20}$ : 1,027 (v. R.). Löslich in Wasser.  $n_D^{20}$ : 1,4143 (v. R.).

**Acetat des Pentanol-(5)-ons-(2)**, [ $\gamma$ -Aceto-propyl]-acetat  $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Flüssig.  $K_{p_{20}}$ : 213–214° (korr.) (LIPP, *B.* 22, 1205). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

**Acetat des 2-Methyl-butanol-(3)-als-(1)**  $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CHO$ .  $K_p$ : 105–110° (SCHMALZHOFFER, *M.* 21, 677).

**Acetat des 4-Chlor-2-methyl-butanol-(2)-ons-(3)**  $C_7H_{11}O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Durch Erhitzen des (nicht rein erhaltenen) 4-Chlor-2-methyl-butanol-(2)-ons-(3) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (SMIRNOW, *Ж.* 36, 1189; *C.* 1905 I, 344). — Krystalle.  $F$ : 47,5°.  $K_{p_{10}}$ : 102–104°.

**Triacetat des 2,2-Dimethyl-propanol-(3)-al-(1)-hydrats**, Formisobutyraldol-triacetat  $C_{11}H_{18}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Formisobutyraldol und Acetanhydrid bei Gegenwart ganz geringer Mengen Schwefelsäure (WESSELY, *M.* 21, 227). — Farblose, schwach esterartig riechende, bitter und kratzend schmeckende Flüssigkeit.  $K_{p_{12}}$ : 136–137°. Schwerer als Wasser.

**Acetat des Hexanol-(6)-ons-(2)**  $C_8H_{16}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Flüssig.  $K_{p_{23}}$ : 231–232° (korr.) (LIPP, *A.* 289, 193). — Verbindung mit Natriumdisulfit  $C_8H_{15}O_3SNa = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH)(O \cdot SO_2Na)$ . Blätter. Schwer löslich in Alkohol (B.).

**Acetat des Hexanol-(4)-ons-(3)**, Propioin-acetat  $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der rohen Natrium-Verbindung des Propioins  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$  und Acetylchlorid (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 638). —  $K_{p_{17}}$ : 85–96°.  $D_4^{20}$ : 1,001.

**Acetat des 3-Methyl-hexanol-(2)-ons-(4)**  $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -acetoxy-buttersäurechlorid  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$  und Äthylzinkjodid (BLAISE, HERMAN, *C. r.* 146, 1327; *A. ch.* [8] 20, 191). —  $K_{p_{14}}$ : 97–97,5°. — Liefert bei der Verseifung mittels 10%iger Kalilauge in der Kälte die Ketone  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$  und  $CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

**Acetat des 3-Methylol-hexanons-(4)**  $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man erhitzt  $\alpha$ -Äthylhydracrylsäure in ätherischer Lösung mit 1,5–2 Mol.-Gew. Acetylchlorid, verwandelt das resultierende Acetylderivat  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$  durch Thionylchlorid in das korrespondierende Säurechlorid und bringt dieses in Toluollösung mit überschüssigem Äthylzinkjodid in Reaktion; verwendet man zu wenig Acetylchlorid, so entsteht neben  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$  eine gewisse Menge der Verbindung  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_2H_5$  (BLAISE, MAIRE, *C. r.* 145, 73; *A. ch.* [8] 15, 568). — Flüssigkeit von schwachem Geruch.  $K_{p_{12}}$ : 102°. — Bei der Verseifung mit wäßr. Kalilauge wurden erhalten 3-Methylen-hexanon-(4) und 3-Methylol-hexanon-(4) (B., M.; B., HERMAN, *A. ch.* [8] 20, 175).

**Acetat des 2,2-Dimethyl-pentanol-(1)-ons-(3)**, Acetoxypivalinsäure-äthylketon  $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetoxypivalinsäurechlorid und Äthylzinkjodid in Toluol (BLAISE, HERMAN, *C. r.* 146, 480; *A. ch.* [8] 17, 374). — Nadeln (aus Petroläther).  $F$ : 29°.  $K_{p_{14}}$ : 98–99°. Molekularvolumen: B., *C. r.* 145, 1287; B., MAIRE, *A. ch.* [8] 15, 562. — Liefert beim Verseifen mit wäßr. 10%iger Kalilauge in der Kälte Oxy-pivalinsäure-äthylketon, beim Behandeln mit Kalilauge in der Siedehitze dessen Zersetzungsprodukte (B., H., *A. ch.* [8] 20, 174).

**Acetat des 2,3-Dimethyl-pentanol-(2)-ons-(4)**  $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht neben tertiärem Essigsäureamylester und Methylmesityloxyd  $(CH_3)_2C : C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$  beim Stehen von 1 Tl. Trimethyläthylen mit 1 Tl. Essigsäureanhydrid und wenig  $ZnCl_2$  (KONDAKOW, *Ж.* 26, 229). — Flüssig.  $K_{p_{25}}$ : 117–118°.  $K_{p_{20}}$ : 103–104°. Unlöslich in Wasser. — Zerfällt mit Kalilauge in Methylmesityloxyd und Essigsäure.

**Acetat des 2,4-Dimethyl-pentanol-(1)-ons-(3)**,  $\beta$ -Acetoxy-diisopropyl-keton  $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Acetoxyisobutyrylchlorid und Isopropylzinkjodid (BLAISE, HERMAN, *C. r.* 146, 700; *A. ch.* [8] 17, 396). —  $K_{p_2}$ : 87°. — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Kalilauge Isopropyl-isopropenyl-keton  $CH_3 \cdot C : (CH_3) \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$  neben einer geringen Menge von  $\beta$ -Oxydiisopropylketon.

**Acetat des Octanol-(8)-ons-(4)**, Butyrolinacetat  $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Butyrolin mit Essigsäureanhydrid (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] 35, 640). —  $K_{p_{21}}$ : 117–118°.  $D_4^{20}$ : 0,9807.

**Acetat des 3-Äthyl-hexanol-(2)-ons-(4)**  $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man acetyliert  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-buttersäure mit Acetylchlorid, verwandelt das Acetylderivat durch Thionylchlorid in das Säurechlorid und läßt dieses auf Äthylzinkjodid  $C_2H_5 \cdot ZnI$  einwirken (BLAISE, MAIRE, *C. r.* 145, 73; *A. ch.* [8] 15, 570). —  $Kp_{12}$ : 102°. — Liefert beim Verseifen 3-Äthyl-hexen-(2)-on-(4).

**Acetat des 2,5-Dimethyl-hexanol-(4)-ons-(3), Isobutyroin-acetat**  $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp$ : 230–235° (URBAIN, *Bl.* [3] 13, 1049).

**Acetat des 2,2,4-Trimethylpentanol-(3)-als-(1), Isobutyraldol-acetat**  $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$ .  $Kp_{18}$ : 136–139° (BRAUCHBAR, *M.* 17, 644).

**Bis- $[\alpha,\gamma$ -diacetoxy- $\beta,\beta,\delta$ -trimethyl-pentyl]-phosphinsäure**  $C_{34}H_{43}O_{10}P = [(CH_3)_2CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) - ]_2PO \cdot OH$ . Dicker Sirup, der allmählich zu feinen Nadeln erstarrt (VILLE, *A. ch.* [6] 23, 346).

**Monoacetat der Enolform des Nitrosuccinaldehyds**  $C_6H_7O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH:CH \cdot CH(NO_2) \cdot CHO$  (bezw. desmotrope Formeln). *B.* Man gießt, nachdem man Furan mittels rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid nitrirt hat, die Reaktionsmasse auf Eis, verdünnt mit Wasser, äthert aus, wäscht die ätherische Lösung erst mit einer Natriumdicarbonat-Lösung, bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, dann mit Wasser, trocknet sie über Natriumsulfat und entfernt den Äther vorsichtig, zuletzt im Vakuum (MARQUIS, *C. r.* 134, 776; *A. ch.* [8] 4, 234). — Dicke, gelbe, sehr unbeständige Flüssigkeit. — Reduziert in der Kälte energisch FEHLINGsche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat, wird durch Wasser von 80° unter Entwicklung nitrosor Dämpfe zersetzt, wobei ein stark reduzierender, aldehydartiger Körper, wahrscheinlich Maleindialdehyd, in Lösung bleibt (M., *A. ch.* [8] 4, 236). Liefert mit Hydrazinhydrat in methylalkoholischer Lösung Pyridazin (M., *C. r.* 136, 339; *A. ch.* [8] 4, 243). Durch Einw. von Phenylhydrazin entsteht das Bisphenylhydrazon des Maleindialdehyds; analog reagiert Hydroxylamin (M., *A. ch.* [8] 4, 237). Gibt bei Behandlung mit Pyridin Nitrofuran (M., *A. ch.* [8] 4, 227).

**Acetat des 2-Methyl-penten-(2)-ol-(3)-ons-(4), Acetoxy-mesityloxyd**  $C_8H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2$ . *B.* Durch 20-stdg. Kochen von Brommesityloxyd mit alkoh. Kaliumacetatlösung (PAULY, LIECK, *B.* 33, 503). — Flüssig.  $Kp_{760}$ : gegen 177°;  $Kp_{18}$ : 74°.  $D_{20}^{20}$ : 0,9139.

**Diacetat des 2-Methyl-2-methylol-propanol-(3)-als-(1)**  $C_8H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2C(CH_3) \cdot CHO$ . *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Methylmethylol-propanolal (KOCH, ZERNER, *M.* 22, 449). — Farblose Flüssigkeit, an Essigsäure im Geruch erinnernd.  $Kp_{15}$ : 170–174°. Unlöslich in Wasser. — Gibt mit Wasser und  $Ag_2O$  in der Wärme Silberspiegel.

**Oxim**  $C_8H_{12}O_5N = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2C(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$ . Farblose dicke Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 169° (K., Z., *M.* 22, 449).

**Diacetat des 2-Methyl-pentandiol-(2,3)-als-(5)**  $C_{10}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$ . *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 2-Methylpentandiol-(2,3)-al-(5) (ROESLER, *M.* 22, 531). — Öl.  $Kp_{16}$ : 140°.

**Diacetat des 2,2-Dimethyl-pentandiol-(1,3)-als-(5)**  $C_{11}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$ . *B.* Aus dem 2,2-Dimethylpentandiol-(1,3)-al-(5) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WEIS, *M.* 25, 1069). — Dickes Öl.

**Acetat des Diacetylcarbinols, Acetoxy-acetylaceton**  $C_7H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von Chloracetylaceton mit Kaliumacetat und Eisessig (COMBES, *C. r.* 111, 422). —  $Kp_{21}$ : 111°. Reagiert stark sauer. —  $Cu(C_7H_9O_4)_2$ . Grüner Niederschlag.

**Triacetyl-l-erythrose, l-Erythrose-triacetat**  $C_{10}H_{14}O_7 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CHO$ . *B.* Aus Tetraacetyl-l-arabonsäurenitril in Methylalkohol durch vorsichtige Behandlung mit  $Ag_2O$  bei höchstens 35°, in geringer Ausbeute (WOHL, *B.* 32, 3668). — Krystalle (aus Alkohol) von schwach bitterem Geschmack.  $F$ : 134°. In den gewöhnlichen Mitteln und heißem Wasser leicht löslich. — Reduziert warme FEHLINGsche Lösung. Wird von Alkalien und Säuren schnell zersetzt.

**$\alpha$ -Äthoxy- $\beta,\beta'$ -bis-acetoxy-isobutyraldehyd**  $C_{10}H_{18}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2C(O \cdot C_2H_5) \cdot CHO$ . *B.* Aus  $(HO \cdot CH_2)_2C(O \cdot C_2H_5) \cdot CHO$  mit Acetanhydrid in Gegenwart eines Tropfens konz. Schwefelsäure (KLÜGER, *M.* 26, 888). — Gelbes, zähes, fast geruchloses Öl.  $Kp_{34}$ : 172–174°. Löslich in Wasser, leicht löslich in Äther. — Reduziert Silberlösung.

**Tetraacetyl-l-arabinosen, l-Arabinose-tetraacetate**  $C_{13}H_{18}O_9 = C_5H_8O_5(C_2H_3O_2)_4$ . Tetraacetyl-l-arabinose von Stone. *B.* Durch Erhitzen von l-Arabinose mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (STONE, *Am.* 15, 655). — Sirup.

Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-7,6^\circ$ . Schmeckt bitter. In Alkohol rechtsdrehend.

**Tetraacetyl-l-arabinose** von Chavanne. *B.* Durch Einw. von Silberacetat auf Acetobrom-l-arabinose in essigsaurer Lösung (CHAVANNE, *C. r.* 134, 663). — Gummi, der nach mehrtägigem Stehen im Vakuum zu Nadeln erstarrt. *F:*  $80^\circ$ .

„Acetochlor-l-arabinose“  $C_{11}H_{16}OCl =$   
 $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot \underset{\text{O}}{\underset{|}{CH(O \cdot CO \cdot CH_3)}} \cdot CHCl$ . *B.* Durch Einw. von Acetyl-

chlorid auf l-Arabinose (RYAN, MILLS, *Soc.* 79, 706; CHAVANNE, *C. r.* 134, 662). — Krystalle (aus Äther). *F:*  $148-149^\circ$  (CH.). Krystalle (aus Äthylacetat). *F:*  $150-152^\circ$  (R., M.). Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform (R., M.); schwer löslich in Äther (CH.); sehr wenig löslich in Wasser (R., M.). Stark linksdrehend (CH.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Wärme (CH.).

„Acetobrom-l-arabinose“  $C_{11}H_{16}OBr =$   
 $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot \underset{\text{O}}{\underset{|}{CH(O \cdot CO \cdot CH_3)}} \cdot CHBr$ . *B.* Durch Einw. von Acetyl-

bromid auf l-Arabinose in der Kältemischung (CHAVANNE, *C. r.* 134, 661). — Nadeln (aus Äther). *F:*  $137^\circ$ . Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, heißem Ligroin; unlöslich in kaltem Wasser. Stark linksdrehend.

**Tetraacetyl-l-xylose, l-Xylose-tetraacetat**  $C_{12}H_{18}O_8 = C_5H_8O_5(C_2H_3O)_4$ . *B.* Durch Erhitzen von l-Xylose mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (STONE, *Am.* 15, 654). — Feine Nadeln (aus heißem Wasser). *F:*  $123,5-124,5^\circ$ . Schmeckt bitter. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Äther und Benzol. In Alkohol linksdrehend (ohne Mutarotation).

**Monoacetyl-rhamnose, Rhamnose-monoacetat**  $C_8H_{14}O_6 = CH_3 \cdot C_5H_9O_5(C_2H_3O)$ . *B.* Aus 1 Tl. Rhamnose und 4 Tln. Essigsäureanhydrid bei  $120^\circ$  (RAYMAN, *Bl.* [2] 47, 673). — Bernsteinähnliches Harz.

**Tetraacetyl-rhamnose, Rhamnose-tetraacetat**  $C_{14}H_{22}O_8 = CH_3 \cdot C_5H_9O_5(C_2H_3O)_4$ . *B.* Aus (1 Tl.) Rhamnose, (10 Tln.) Essigsäureanhydrid und (1 Tl.) Natriumacetat bei  $140^\circ$  (RAYMAN, *Bl.* [2] 47, 673). — Harzartig.

**Triacetyl-äthylchinovosid, Äthylchinovosid-triacetat**  $C_{14}H_{22}O_8 =$   
 $CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot \underset{\text{O}}{\underset{|}{CH(O \cdot CO \cdot CH_3)}} \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 3-stdg. Er-

hitzen von 3 Tln. Äthylchinovosid (Chinovit) mit 4 Tln. Natriumacetat und 8 Tln. Essigsäureanhydrid auf  $160^\circ$  (LIEBERMANN, *B.* 17, 873; vgl. E. FISCHER, LIEBERMANN, *B.* 26, 2417). — Kleine Nadeln. *F:*  $46-47^\circ$ . *Kp:*  $303^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Ligroin.

**Diacetyl-d-glykose, d-Glykose-diacetat**  $C_{10}H_{16}O_6 = C_6H_{12}O_6(C_2H_3O)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Glykose mit  $2\frac{1}{2}$  Tln. Essigsäureanhydrid, neben dem Triacetat (s. u.), von dem man das Diacetat durch seine Unlöslichkeit in Benzol trennt (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* [2] 12, 204). — Hellgelbe amorphe Masse (aus Wasser). Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser. Schmeckt bitter.

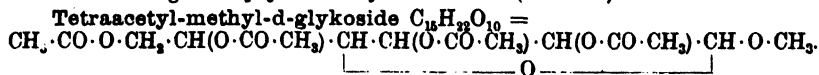
**Triacetyl-d-glykose, d-Glykose-triacetat**  $C_{12}H_{18}O_8 = C_6H_{12}O_6(C_2H_3O)_3$ . *B.* Beim Kochen von 1 Tl. Glykose mit  $2\frac{1}{2}$  Tln. Essigsäureanhydrid, neben dem Diacetat; das Produkt wird mit Wasser verdünnt, im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit Benzol ausgekocht, wobei sich nur das Triacetat löst, und die Lösung verdunstet (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* [2] 12, 204). — Amorphe Masse. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol. Schmeckt bitter. — Verseifung unter Einw. von Pankreatin und anderen Fermenten: ACREE, HINKINS, *Am.* 28, 370.

**Tetraacetyl-d-glykosen, d-Glykose-tetraacetate**  $C_{14}H_{20}O_{10} = C_6H_{12}O_6(C_2H_3O)_4$ .

**Tetraacetyl-d-glykose** von Law. *B.* Durch Erhitzen von Glykose mit einer Mischung von Essigsäureanhydrid, Chlorzink und Eisessig auf dem Wasserbade (LAW, *Ch. Z.* 32, 365). — Weiße Kryställchen. *F:*  $98^\circ$ .

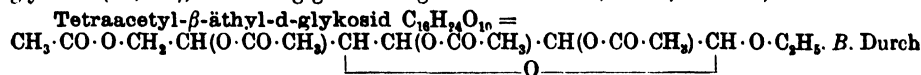
**Tetraacetyl-d-glykose** von E. Fischer, Delbrück.  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CHO$ . *B.* Man schüttelt  $\beta$ -Acetobromglykose in Äther mit Silbercarbonat, indem man tropfenweise wenig Wasser zugibt (E. FISCHER, DELBRÜCK, *B.* 42, 2778). — Rechteckige Prismen (aus Äther). *F:*  $118^\circ$  (korr.). Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Abspaltung von Essigsäure und Braunfärbung. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem Wasser und heißem Alkohol (unter Umlagerung in eine leichter lösliche Form); löslich in 90 Vol. Äther, in Benzol zu  $1\frac{1}{2}-2\%$ . Zeigt Mutarotation; eine alkoh. Lösung von 0,2521 g. zu 4,448 g gelöst, zeigt den Anfangswert

$[\alpha]_D^{20}$ : +2,19°, den Endwert  $[\alpha]_D^{20}$ : +82,7°. Sehr leicht löslich in verdünnter Natronlauge unter Gelbfärbung. — Reduziert FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Gibt beim Schütteln seiner Chloroformlösung mit  $P_2O_5$  Octaacetyl-isotrehalose (s. S. 163).

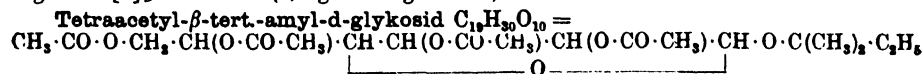


**Tetraacetyl- $\alpha$ -methyl-d-glykosid.** *B.* Durch 1-stdg. Erwärmen von 4 g  $\alpha$ -Methylglykosid mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreiem Natriumacetat (KÖNIGS, E. KNORR, *B.* **34**, 970; vgl. MOLL VAN CHARANTE, *R.* **21**, 42). Durch Acetylierung von  $\alpha$ -Methylglykosid mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (M. v. CH.). Durch 24-stdg. Schütteln von 3 g  $\alpha$ -Acetochlorglykose mit 2 g Silbercarbonat in 40 ccm Methylalkohol (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* **1901 I**, 884; *B.* **34**, 2893). — Krystalle aus Alkohol, *F.*: 101° (K., K.); Prismen aus 30 Tln. siedendem Wasser, *F.*: 100–101° (E. F., A.). Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Krystallbenzol, das es an der Luft durch Verwittern verliert (M. v. CH.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol (E. F., A.). Die benzolfreie Verbindung zeigt in absolutem Alkohol  $[\alpha]_D^{20}$ : +137° 17' (0,5008 g in 25 ccm Lösung), in Benzol  $[\alpha]_D^{20}$ : +173° 17' (0,5086 g in 25 ccm Lösung) (M. v. CH.);  $[\alpha]_D^{20}$  in Benzol: +175° 35' (0,81 g in 14,2 g Benzol (K., K.). Über das anomale optische Verhalten in Isopropyljodid vgl. IRVINE, MOODIE, *Soc.* **89**, 1585. — Reduziert nicht FEHLING'sche Lösung (K., K.). Durch Verseifung mit Alkalien entsteht  $\alpha$ -Methylglykosid (K., K.; E. F., A.); Verseifungsgeschwindigkeit: ARMSTRONG, ARUP, *Soc.* **85**, 1048.

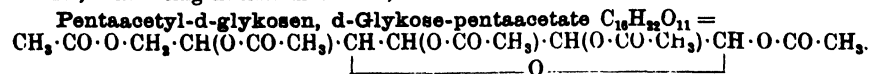
**Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-d-glykosid.** *B.* Durch Acetylierung von  $\beta$ -Methylglykosid mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (MOLL VAN CHARANTE, *R.* **21**, 42). Bei der Einw. von Silbercarbonat auf  $\beta$ -Acetochlorglykose in Methylalkohol (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* **1901 I**, 884; *B.* **34**, 2891). Durch Schütteln einer methylalkoholischen Lösung von  $\beta$ -Acetobromglykose mit gepulvertem Silbercarbonat oder mit einer konz. wäßr. Silbernitratlösung (KÖNIGS, E. KNORR, *C.* **1900 II**, 179; *B.* **34**, 966, 969). Durch 4-stdg. Kochen von 0,5 g  $\beta$ -Acetobromglykose mit 0,1 g Pyridin und 10 ccm Methylalkohol (K., K.). — *Darst.* Durch 10-stdg. Erwärmen von 0,6 g  $\beta$ -Acetonitroglykose mit 15 ccm absol. Methylalkohol und 2 g gepulvertem Bariumcarbonat auf 60° (K., K., *B.* **34**, 977). — Rhombisch bisphenoidische (STEPHANOWITSCH, *B.* **34**, 968) Krystalle (aus Methylalkohol); *F.*: 104–105°; leicht löslich, außer in kaltem Wasser und Ligroin;  $[\alpha]_D^{20}$ : –23° 6' (2,90 g in 22,16 g Benzol (K., K.).  $[\alpha]_D^{20}$ : –27° 20' (0,5243 g in 25 ccm alkoholischer Lösung) (M. v. CH.). — Reduziert FEHLING'sche Lösung selbst beim Kochen nicht (K., K.). Durch Verseifung mit Alkali entsteht  $\beta$ -Methylglykosid (K., K.); Verseifungsgeschwindigkeit: ARMSTRONG, ARUP, *Soc.* **85**, 1048.



Schütteln von  $\beta$ -Acetobromglykose mit Silbercarbonat in der 25-fachen Menge absol. Alkohols (KÖNIGS, E. KNORR, *C.* **1900 II**, 179; *B.* **34**, 971). Durch Erwärmen von  $\beta$ -Acetobromglykose mit absol. Alkohol und Bariumcarbonat (K., K.). — Prismen aus Alkohol; Nadeln aus hochsiedendem Ligroin. *F.*: 106–107°. Leicht löslich, außer in kaltem Wasser und Ligroin.  $[\alpha]_D^{20}$ : –27° 4' (1,7 g in 15 g Benzol).



*B.* Aus 5 g  $\beta$ -Acetobromglykose, gelöst in 50 g Amylenhydrat, bei 20-stündigem Schütteln mit Silbercarbonat (E. FISCHER, RASKE, *B.* **42**, 1466). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). *F.*: 122–123° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, Aceton, Essigester, Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser, fast unlöslich in Petroläther.



**$\alpha$ -Pentaacetyl-d-glykose,  $\alpha$ -d-Glykose-pentaacetat** *B.* Durch Acetylierung von gewöhnlicher fester Glykose ( $\alpha$ -Glykose, vgl. Bd I S. 880) mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin bei 0° (BEHREND, ROTH, *A.* **331**, 362). Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Glykose mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (ERWIG, KÖNIGS, *B.* **22**, 1464; vgl. TANRET, *Bl.* **[3] 13**, 267, 271; BEHREND, ROTH, *A.* **331**, 361 Anm.; JUNGIUS, *Ph. Ch.* **52**, 103; ARMSTRONG, *ARUP*, *Soc.* **85**, 1045). Beim Stehen von  $\alpha$ -Glykose mit viel Acetylchlorid (RYAN, *Soc.* **75**, 1055; SKRAUF, KREMANN, *M.* **22**, 377). Durch Erhitzen des  $\beta$ -Pentaacetates (s. u.) mit Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid (E., KÖ., *B.* **22**, 1467; TANRET, *Bl.* **[3] 13**, 271; JUNGIUS, *Ph. Ch.* **52**, 101) oder durch Lösen von  $\beta$ -Pentaacetat in Chloroform, das zuvor mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt wurde (J.). Durch Schütteln von  $\beta$ -Acetochlorglykose

in essigsaurer Lösung mit Silbersulfat bei 50° (COLLEY, *B.* 34, 3207). In geringer Menge bei der Einw. von molekularem Silber auf  $\beta$ -Acetochlorglykose (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 1042). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf Rohrzucker und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (SKRAUP, *B.* 32, 2413). Aus Milchsucker durch Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure bei nachfolgender Vakuumdestillation des primären amorphen Produkts (BODART, *M.* 23, 3). — *Darst.* Man trägt 5 g pulverisierte Glykose in ein fast kochend heißes Gemisch von 20 ccm Essigsäureanhydrid und einem erbsengroßen Stückchen  $ZnCl_2$  ein, wobei lebhafte Reaktion erfolgt, fügt noch einmal 0,5 g Zinkchlorid zu, kocht 20 Minuten lang, dampft zuerst für sich, dann unter zweimaligem Zusatz von Alkohol ein, kristallisiert den Rückstand aus wenig heißem Alkohol um, wäscht die erhaltenen Krystalle mit Wasser und kristallisiert endlich viermal aus kochendem, absol. Alkohol um (ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 1464; SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 377). — Feine Nadelchen (aus Alkohol).  $F$ : 111–112° (E., KÖ., *B.* 22, 1465; vgl. v. ARLT, *M.* 22, 146), 113° (Sk., *B.* 32, 2413). Ist, in geringen Mengen vorsichtig erwärmt, unersetzt flüchtig (ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 2209). Schwer löslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroin, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig (E., KÖ., *B.* 22, 1466); löslich in etwa 655,5 Tln. Wasser von 18,5°, in etwa 77,3 Tln. absol. Alkohol von 19° (FRANCHIMONT, *R.* 11, 110); löslich bei 15° in 6,1 Tln. Benzol, in 36 Tln. Äther, in 53 Tln. Alkohol von 95% (TANRET); über Löslichkeit in Alkohol allein und bei Gegenwart von  $\beta$ -Pentaacetat vgl. BE., Ro., *A.* 331, 373, 375. Hat schwach bitteren Geschmack (E., KÖ., *B.* 22, 1466). Für die Lösung in Chloroform (1 g in 11 ccm) ist  $[\alpha]_D$ : +101,75°; für die Lösung in Benzol (1 g in 12 ccm) ist  $[\alpha]_D$ : +99° (TANRET). —  $\alpha$ -Glykosepentaacetat wandelt sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid in geringem Betrage in das  $\beta$ -Acetat (s. u.) um; Geschwindigkeit dieser Umwandlung und Gleichgewicht mit dem  $\beta$ -Acetat: JUNGIUS, *Ph. Ch.* 52, 102. Wird durch Bromwasser nicht verändert (E., KÖ., *B.* 22, 2211). Reduziert FÉHLINGSche Lösung beim Kochen (E., KÖ., *B.* 22, 1466; vgl. E. FISCHER, *B.* 26, 2404). Bei der Verseifung mit Säuren oder Alkalien wird Glykose zurückgebildet (E., KÖ., *B.* 22, 2210; TANRET; SKRAUP, KÖNIG, *B.* 34, 1117; *M.* 22, 1024); Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung: KREMANN, *M.* 23, 479; ARMSTRONG, ARUP, *Soc.* 85, 1047.  $\alpha$ -Glykosepentaacetat liefert mit verflüssigtem Chlorwasserstoff  $\alpha$ -Acetochlorglykose (s. S. 161); analog reagiert verflüssigter Bromwasserstoff (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 884; *B.* 34, 2892; 35, 833). Durch  $PCl_5$  +  $AlCl_3$  in Chloroform entsteht [unter Umlagerung (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 34, 2887)]  $\beta$ -Acetochlorglykose (v. ARLT, *M.* 22, 147; SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 376). Reagiert nicht mit Phenylhydrazin (E., KÖ., *B.* 22, 1466, 2210).

$\beta$ -Pentaacetyl-d-glykose,  $\beta$ -d-Glykose-pentaacetat. *B.* Durch Acetylierung von  $\beta$ -Glykose (Bd. I, S. 881) mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin bei 0° (BEHREND, *A.* 353, 109; vgl. BEHREND, ROTH, *A.* 331, 364, 369). Durch Erwärmen von (gewöhnlicher) Glykose mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat im Wasserbade (FRANCHIMONT, *B.* 12, 1940; *R.* 11, 110; TANRET, *Bl.* [3] 13, 268; vgl. SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* [2] 12, 205; HERZFELD, *B.* 13, 266; ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 1466). Aus  $\beta$ -Acetochlorglykose durch Erhitzen mit Eisessig allein (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 378), mit Zink und Eisessig (v. ARLT, *M.* 22, 148) oder durch Behandlung mit Silberacetat oder Bariumacetat und Eisessig (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 378; COLLEY, *B.* 34, 3207). Durch Schütteln von  $\beta$ -Acetobromglykose in Eisessig mit Silberacetat (KÖNIGS, E. KNORR, *C.* 1900 II, 179; *B.* 34, 963). Durch Erwärmen von  $\beta$ -Acetonitroglykose in Eisessig mit Natriumacetat (KÖNIGS, E. KNORR, *B.* 34, 976). Durch Erwärmen von  $\alpha$ (-?) Acetonitroglykose in Eisessig mit Natriumacetat (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 1044). — *Darst.* Man erwärmt 10 g gepulverte Glykose mit 5 g geschmolzenem, gepulvertem Natriumacetat und 50 ccm Essigsäureanhydrid bis zur Lösung und dann noch 1½ Stunden im Wasserbade, dampft ein, übergießt den Rückstand mit viel Wasser, das ab und zu erneuert wird, knetet das zunächst harzig abgeschiedene Acetat mit dem Wasser durch, wobei es krystallinisch wird und kristallisiert es nach 12 bis 24-stdg. Stehen unter Wasser wiederholt aus Alkohol um (KÖNIGS, E. KNORR, *B.* 34, 974; vgl. TANRET, *Bl.* [3] 13, 268). — Nadeln aus Alkohol (TANRET).  $F$ : 130° (T.), 130–131° (KÖNIGS, E. KNORR, *B.* 34, 975; BEHREND, 134° (HERZFELD; FRANCHIMONT, *R.* 11, 110; ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 1466). Sublimiert beim Erhitzen im Vakuum (FRANCHIMONT, *R.* 11, 108; TANRET). Löslich in etwa 1175 Tln. Wasser von 18,5°, in etwa 121,7 Tln. absol. Alkohol von 19°, sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther (FRANCHIMONT, *R.* 11, 108, 110); sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich bei 15° in 7 Tln. Benzol, in 47 Tln. Äther, in 76 Tln. Alkohol von 95%, in jedem Verhältnis in Chloroform (TANRET); über Löslichkeit in Alkohol allein und in Gegenwart von  $\alpha$ -Pentaacetat vgl. BEHREND, ROTH, *A.* 331, 373, 376. Für die Lösung in Chloroform (1,5 g in 11 ccm) ist  $[\alpha]_D$ : +3,66°; für die Lösung in Benzol (1 g in 13 ccm) ist  $[\alpha]_D$ : +2,8° (TANRET). —  $\beta$ -Glykosepentaacetat wandelt sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid (ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 1467; TANRET, *Bl.* [3] 13, 271), durch bloßes Erhitzen mit trockenem Zinkchlorid oder durch Lösen in Chloroform, das zuvor mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt wurde (JUNGIUS, *Ph. Ch.*

52, 103), in das  $\alpha$ -Pentaacetat um. Geschwindigkeit dieser Umwandlung und Gleichgewicht mit dem  $\alpha$ -Acetat: JUNGIUS, *Ph. Ch.* 52, 101. Reduziert FEHLINGSche Lösung (HERZFELD; TANRET, *Bl.* [3] 13, 271; vgl. E. FISCHER, *B.* 26, 2404) und ammoniakalische Silberlösung (v. ARLT, *M.* 22, 149). Bei der Verseifung mit Säuren oder Alkalien wird Glykose zurückgebildet (TANRET; v. ARLT, *M.* 22, 150; SKRAUP, KÖNIG, *B.* 34, 1117; *M.* 22, 1024); Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung: KREMANN, *M.* 23, 479, ARMSTRONG, ARUP, *Soc.* 85, 1047.  $\beta$ -Glykosepentaacetat liefert mit verflüssigtem Chlorwasserstoff  $\beta$ -Acetochlorglykose (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 884; *B.* 34, 2890), mit verflüssigtem Bromwasserstoff bei kurzer Einw. (1–2 Stdn.)  $\beta$ -Acetobromglykose (E. F., A., *C.* 1901 I, 884; *B.* 34, 2892), bei längerer Einw.  $\beta$ -Acetodibromglykose (E. F., A., *B.* 35, 836). Durch  $\text{PCl}_5 + \text{AlCl}_3$  in Chloroform entsteht  $\beta$ -Acetochlorglykose (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 377). Eiskalte, rote, rauchende Salpetersäure in Chloroform (KÖNIGS, E. KNORR, *B.* 34, 975) oder eiskalte Salpetersäure (D: 1,52) in Gegenwart von  $\text{P}_2\text{O}_5$  (BEHREND, ROTH, *A.* 331, 381) erzeugt  $\beta$ -Acetonitroglykose. Beim mehrtägigen Stehen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung in Methylalkohol wurde  $\alpha$ -Methylglykosid erhalten (E. FISCHER, *B.* 26, 2407; vgl. KÖNIGS, E. KNORR, *B.* 34, 966). Reagiert nicht mit Phenylhydrazin (v. ARLT, *M.* 22, 149).

**Acetonitro-d-glykosen, Acetonitrosen**  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_{12}\text{N} =$   
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$   
 $\text{O}$

$\alpha$ (?) - Acetonitro-d-glykose. *B.* Durch Erhitzen von  $\beta$ -Acetochlorglykose mit Natrium und Silbernitrat in Äther (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 1043). — Seidenglänzende Nadelchen (aus Äther). *F.*: 92°.  $[\alpha]_D^{20} + 1,536^\circ$  (0,087 g in 25 ccm Chloroform). — Geht schon beim Stehen mit Alkohol in  $\beta$ -Acetonitroglykose über. Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und Natriumacetat  $\beta$ -Pentaacetyl-glykose.

$\beta$ -Acetonitro-d-glykose. *B.* Aus  $\beta$ -Acetochlorglykose und 15–20 Tln. eiskalter, rauchender Salpetersäure (COLLEY, *J.* 1873, 833). Durch Einw. rauchender Salpetersäure auf  $\beta$ -Acetobromglykose in Chloroform (KÖNIGS, E. KNORR, *B.* 34, 973). Aus  $\beta$ -Pentaacetyl-glykose und rauchender Salpetersäure (s. u. Darst.) (KÖ., KN.; BEHREND, ROTH, *A.* 331, 381). Beim Stehen von  $\alpha$ (?) - Acetonitroglykose mit Alkohol (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 1044). — *Darst.* Man läßt langsam eine eiskalte Lösung von 20 ccm roter, rauchender Salpetersäure in 30 ccm Chloroform zu einer eisgekühlten Lösung von 2 g  $\beta$ -Pentaacetyl-glykose in 10 ccm trockenem Chloroform fließen, gießt nach  $\frac{1}{2}$  stdg. Einw. das Reaktionsgemisch in einen Schütteltrichter auf Eis, wäscht die abgehobene Chloroformschicht mit Soda und Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, verdampft das Chloroform, verreibt den Rückstand mit wenig Äther, wobei er krystallinisch erstarrt, und krystallisiert aus viel reinem siedendem Äther um (KÖNIGS, E. KNORR, *B.* 34, 975). Man vermischt 5 ccm Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung mit 2 g Phosphorperoxyd, kühlt nach 1-stündigem Stehen mit Eis und trägt 1 g  $\beta$ -Pentaacetyl-glykose ein; nach  $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$  Stunde gießt man auf Eis, filtriert nach 1 Stunde die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisiert aus Alkohol um (BEHREND, ROTH, *A.* 331, 381). — Prismen oder Tafeln (aus Äther und Alkohol), *F.*: 145° (COLLEY; SKRAUP, KREMANN); Prismen (aus Äther), gefiederte Krystallaggregate (aus hochsiedendem Ligroin). *F.*: 150–151° (KÖ., KN.); Krystalle (aus Alkohol), *F.*: 149,5–150,5° (B., R.). *D*<sub>15</sub><sup>20</sup>: 1,3487 (C.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther (C.); sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in Chloroform, Benzol (KÖ., KN.).  $[\alpha]_D^{20} + 143,65^\circ$  (0,65 g in 25 ccm Chloroform) (SK., KR.);  $[\alpha]_D^{20} + 149^\circ 19'$  (1 g in 19,2 ccm Chloroform) (KÖ., KN.). — Reduziert heiße FEHLINGSche Lösung (KÖ., KN.). Durch Kochen mit Methylalkohol und Pyridin oder durch Erwärmen mit Methylalkohol und Bariumcarbonat entsteht Tetraacetyl- $\beta$ -methylglykosid (KÖ., KN.). Liefert beim Erwärmen mit Eisessig und Natriumacetat  $\beta$ -Pentaacetyl-glykose (KÖ., KN.).

**Acetochlor-d-glykosen**  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{Cl} =$   
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CHCl}$   
 $\text{O}$

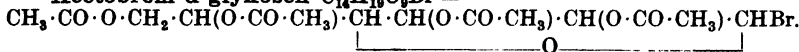
$\alpha$ -Acetochlor-d-glykose<sup>1)</sup>. *B.* Aus  $\alpha$ -Pentaacetyl-glykose und verflüssigtem Chlorwasserstoff (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 884; *B.* 34, 2892; 35, 835). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 63° (E. F., A.). — Wird durch mehrtägiges Schütteln mit Natriumcarbonat oder Natriumglykosat in Äther bei Gegenwart von etwas Wasser in  $\beta$ -Acetochlorglykose umgewandelt (E. F., A.). Dieselbe Umlagerung erfolgt bei mehrwöchigem Stehen in Chloroform in Gegenwart von NaOH und etwas Wasser (ARMSTRONG, *Soc.* 83, 1309). Liefert beim Schütteln mit Methylalkohol und Silbercarbonat Tetraacetyl- $\alpha$ -methylglykosid (E. F., A.).

$\beta$ -Acetochlor-d-glykose, Acetochlorhydrose. *B.* Beim Schütteln von (1 Mol.-

<sup>1)</sup> Nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] teilte E. FISCHER (*B.* 44, 1899) mit, daß bei Versuchen,  $\alpha$ -Acetochlorglykose wieder darzustellen, statt ihrer stets  $\beta$ -Acetochlorglykose erhalten wurde.

Gew.) wasserfreier, fein gepulverter Glykose mit (5 Mol.-Gew.) Acetylchlorid im geschlossenen Rohr (COLLEY, *A. ch.* [4] 21, 365; MICHAEL, *Am.* 1, 306; RYAN, *Soc.* 75, 1055; vgl. MOLL VAN CHARANTE, *R.* 21, 44). (Läßt sich bei dieser Bildung meist nicht in kristallisierter Form isolieren.) Aus 10 g  $\beta$ -Pentaacetylglukose und 15–20 ccm verflüssigtem Chlorwasserstoff bei 2-stdg. Stehen im geschlossenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 884; *B.* 34, 2890; 35, 835). Durch 25–30-stdg. Erwärmen einer bei  $-20^\circ$  mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 3 g  $\beta$ -Pentaacetylglukose in 10 g Acetylchlorid auf  $45^\circ$  (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 884; *B.* 34, 2891). Durch Einw. von  $PCl_5 + AlCl_3$  auf  $\beta$ -Pentaacetylglukose in Chloroform (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 377). Durch Einw. von  $PCl_5 + AlCl_3$  auf  $\alpha$ -Pentaacetylglukose in Chloroform (v. ARLT, *M.* 22, 147; vgl. SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 376), unter Umlagerung (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 34, 2887). Durch Umlagerung von  $\alpha$ -Acetochlorglukose beim Schütteln mit Natriumcarbonat oder Natriumglykosat in Äther in Gegenwart von etwas Wasser oder mit NaOH in Chloroform in Gegenwart von etwas Wasser (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 34, 2894; ARMSTRONG, *Soc.* 83, 1309). Durch 4-monatiges Stehen von löslicher Stärke mit dem 8-fachen Gewicht Essigsäureanhydrid, das mit Chlorwasserstoff bei  $-20^\circ$  gesättigt wurde, im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur (SKRAUP, MENTER, *M.* 26, 1429). — *Darst.*: E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 34, 2890, 2891; 35, 835. — Nadeln (aus Äther oder Ligroin). F:  $72-74^\circ$  (v. ARLT),  $73-74^\circ$  (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 884; *B.* 34, 2891). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, fast unlöslich in Ligroin (v. ARLT; E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 884; *B.* 34, 2891). Schmeckt bitter (COLLEY, *A. ch.* [4] 21, 366).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+165,76^\circ$  (in Chloroform;  $c = 2$ ) (v. ARLT). — Reduziert heiße FEHLINGSche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (COLLEY, *A. ch.* [4] 21, 367; v. ARLT). Regeneriert beim Erhitzen mit Wasser Glykose (COLLEY, *A. ch.* [4] 21, 368). Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung: KREMANN, *M.* 23, 486. Liefert mit kalter rauchender Salpetersäure  $\beta$ -Acetonitroglykose (COLLEY, *J.* 1873, 833). Beim Erhitzen mit Natrium und Silbernitrat in Äther entsteht  $\alpha$ -(?)-Acetonitroglykose (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 1043). Gibt beim Schütteln mit Methylalkohol und Silbercarbonat Tetraacetyl- $\beta$ -methylglykosid (E. F., ARM., *C.* 1901 I, 884; *B.* 34, 2891). Beim mehrtägigen Stehen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung in Methylalkohol wurde  $\alpha$ -Methylglykosid erhalten (E. FISCHER, *B.* 26, 2407; vgl. KÖNIGS, E. KNORR, *B.* 34, 966). Läßt sich durch Einw. von Phenol in Gegenwart von Alkali in Phenolglykosid überführen (MICHAEL, *Am.* 1, 306; E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 34, 2897, 2899); mit Salicylaldehyd entsteht analog Helicin (MICHAEL, *Am.* 1, 308); über weitere analoge Reaktionen mit Phenolen vgl.: MICHAEL, *Am.* 5, 173, 176; 6, 339, 340; RYAN, *Soc.* 75, 1055; E. F., ARM., *B.* 34, 2900. Durch Umsetzung mit d-Galaktose-natrium in wäßr. Alkohol wird (bei nachfolgender Verseifung des zunächst entstandenen Acetylderivats durch Natronlauge) Glykosidogalaktose (s. Bd. I, S. 915) gebildet (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 680; *B.* 35, 3148); über weitere Versuche, ausgehend von  $\beta$ -Acetochlorglukose, Disaccharide zu synthetisieren, vgl.: KOLLI, WACHOWITSCH, *B.* 13, 2389; SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 1040.  $\beta$ -Acetochlorglukose geht beim Erhitzen mit Eisessig allein (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 378), mit Zinkstaub und Eisessig (v. ARLT, *M.* 22, 148) oder durch Behandlung mit Silberacetat oder Bariumacetat in Eisessig (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 378; COLLEY, *B.* 34, 3207) in  $\beta$ -Pentaacetylglukose über. Liefert dagegen in essigsaurer Lösung mit Silbersulfat bei  $50^\circ$  (COLLEY, *B.* 34, 3207), sowie (in geringer Menge, unter starker Zersetzung) beim Erwärmen mit molekularem Silber (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 1042)  $\alpha$ -Pentaacetylglukose. Beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin in Chloroformlösung entstehen Acetylphenylhydrazin und Glykosazon (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 382, 1039).

Acetobrom-d-glykosen  $C_{14}H_{20}O_8Br =$

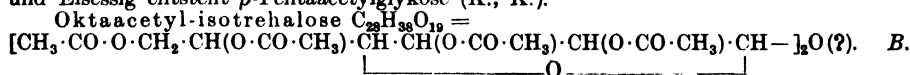


$\alpha$ -Acetobrom-d-glykose<sup>1)</sup>. *B.* Aus  $\alpha$ -Pentaacetylglukose und verflüssigtem Bromwasserstoff (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 884; *B.* 34, 2893; 35, 835). — Prismen (aus Ligroin). F:  $79-80^\circ$ .

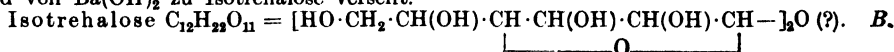
$\beta$ -Acetobrom-d-glykose. *B.* Durch Einw. von Acetylbromid auf Glykose (KÖNIGS, E. KNORR, *C.* 1900 II, 179; *B.* 34, 961; COLLEY, *B.* 34, 3206). Aus 10 g  $\beta$ -Pentaacetylglukose und 10–15 ccm verflüssigtem Bromwasserstoff durch  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 884; *B.* 34, 2892; 35, 835). — *Darst.* Man mischt 10 g Glykose und 40 g Acetylbromid in einem Kolben, der mit einem durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Rückflußkühler verbunden ist; nach beendeter Reaktion (nach etwa einer halben Stunde) gießt man in Wasser, schüttelt kräftig

<sup>1)</sup> Nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] erklärt E. FISCHER (*B.* 44, 1899) es für wahrscheinlich, daß die  $\alpha$ -Acetobromglykose in Wirklichkeit verunreinigte  $\beta$ -Acetobromglykose gewesen ist.

durch, wäscht mit Wasser und Sodalösung, bis die Masse fest geworden ist, saugt ab und krystallisiert aus Äther um (MOLL VAN CHARANTE, R. 21, 43). — Nadeln (aus Äther); F: 88° bis 89°; kaum löslich in Wasser, schwer in kaltem Ligroin, sonst leicht löslich;  $[\alpha]_D^{20}$ : +198° 10' (2,330 g in 20 g Chloroform) (K., K.). — Ist, wenn absolut trocken aufbewahrt, unbegrenzt haltbar (COLLEY). Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff (K., K.). Reduziert kochende FEHLINGSche Lösung (K., K.). Rauchende Salpetersäure in Chloroform liefert  $\beta$ -Acetonitroglykose (K., K.). Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Silbercarbonat und wenig Wasser entstehen Tetraacetyl-d-glykose und Oktaacetylisotrehalose (s. u.) (E. FISCHER, DELBRÜCK, B. 42, 2776). Die Lösung in Methylalkohol liefert bei längerem Stehen  $\beta$ -Methylglykosid (K., K.). Durch Schütteln der Lösung in Methylalkohol bezw. Äthylalkohol mit Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Tetraacetyl- $\beta$ -methyl- bezw. -äthylglykosid (K., K.); analog werden mit Amylenhydrat, Menthol und d-Borneol in Gegenwart von Silbercarbonat die Tetraacetyl-derivate von tert.-Amyl-, Menthyl- und d-Bornyl-glykosid gebildet (E. FISCHER, RASKE, B. 42, 1465). Durch Umsetzung mit Phenol in Methylalkohol in Gegenwart von Kali wird  $\beta$ -Phenolglykosid erhalten (K., K.). Beim Schütteln der ätherischen Lösung mit Thiophenol in NaOH entsteht Tetraacetyl-thiophenolglykosid (E. FISCHER, DELBRÜCK, B. 42, 1477), analog mit Vanillin Tetraacetyl-glykovanillin (E. F., R.). Versuche über die Umsetzung mit Monosacchariden zwecks Gewinnung von Disacchariden: K., K., B. 34, 980. Beim Schütteln von  $\beta$ -Acetobromglykose mit Silberacetat und Eisessig entsteht  $\beta$ -Pentaacetylglykose (K., K.).



Durch Schütteln von  $\beta$ -Acetobromglykose in Äther mit Silbercarbonat und wenig Wasser (neben einem amorphen Gemisch von Isomeren) (E. FISCHER, DELBRÜCK, B. 42, 2780, 2782). Durch Schütteln von Tetraacetylglykose mit  $P_2O_5$  in Chloroform (neben einem amorphen Gemisch von Isomeren) (E. F., D.). — Nadelchen (aus absol. Alkohol). F: 181° (korr.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther, löslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Benzol, leicht in heißem Alkohol.  $[\alpha]_D^{20}$  (in Benzollösung, 0,1000 g gelöst zu 4,5064 g): -17,2°. — Wird von  $Ba(OH)_2$  zu Isotrehalose verseift.



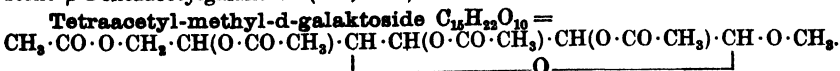
Durch Verseifung von Oktaacetylisotrehalose mit Barytwasser bei gewöhnlicher Temperatur (E. FISCHER, DELBRÜCK, B. 42, 2783). — Amorphes hygroskopisches Pulver (aus Methylalkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther.  $[\alpha]_D^{20}$  (in Wasser; 0,1097 g gelöst zu 4,1456 g): -39,4°. — Reduziert FEHLINGSche Lösung nicht. Gibt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren d-Glykose.

$\beta$ -Acetodibrom-d-glykose  $C_{12}H_{16}O_7Br_2 = C_6H_7OBr_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . B. Durch 8-tägige Einw. von 10–15 ccm verflüssigtem Bromwasserstoff auf 10 g  $\beta$ -Pentaacetylglykose im geschlossenen Rohr bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, ARMSTRONG, B. 35, 836). — Nadelchen (aus Essigester oder aus Chloroform + Ligroin). F: 176,5° (korr.). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Äther, Petroläther, sonst leicht löslich. — Reduziert FEHLINGSche Lösung nur schwach. Liefert beim Schütteln mit Methylalkohol und Silbercarbonat Triacetylmethyl-d-glykosidbromhydrin (s. u.).

Triacetyl-methyl-d-glykosid-bromhydrin  $C_{12}H_{19}O_8Br = C_6H_7OBr(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . B. Durch Schütteln von 5 g  $\beta$ -Acetodibromglykose mit 50 ccm Methylalkohol und 3 g Silbercarbonat (E. FISCHER, ARMSTRONG, B. 35, 837). — Nadeln (aus Wasser oder stark verdünntem Alkohol). F: 126–127° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, etwas schwerer in Alkohol, Äther, viel schwerer in Petroläther. — Reduziert FEHLINGSche Lösung erst nach dem Erwärmen mit verdünnten Säuren.

Lävoglykosantriacetat  $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7O_5(C_2H_3O_2)_3$  s. Bd. I, S. 894.

Tetraacetyl-d-galaktose, d-Galaktose-tetraacetat  $C_{14}H_{20}O_{10} = CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CHO$ . B. Beim Erhitzen von  $\beta$ -Acetochlorgalaktose mit Natrium und Silbernitrat in Äther (SKRAUP, KREMANN, M. 23, 1045; vgl. KREMANN, M. 23, 479). — Blättchen (aus Äther oder Chloroform). F: 145°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +137,17° (0,9905 g gelöst in 25 ccm Chloroform) (SK., KR.). — Verseifungsgeschwindigkeit: KREMANN, M. 23, 487. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht  $\beta$ -Pentaacetyl-galaktose (SK., KR.).



Tetraacetyl- $\alpha$ -methyl-d-galaktosid. Verseifungsgeschwindigkeit: ARMSTRONG, ARUP, Soc. 85, 1048.

**Tetraacetyl- $\beta$ -methyl-d-galaktosid.** *B.* Durch Schütteln von  $\beta$ -Acetochlorgalaktose mit Methylalkohol und Silbercarbonat (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 34, 2894; 35, 837). Durch Erwärmen von 1 Tl.  $\beta$ -Acetonitrogalaktose mit 25 Vol. Methylalkohol und 4 Tln. Bariumcarbonat auf 50–60° (KÖNIGS, E. KNORR, *B.* 34, 979). — Krystalle (aus wenig Alkohol). *F.*: 93–94°;  $[\alpha]_D^{25}$ : –25° 28' (1 g in 9 g Benzol) (K., K.). — Reduziert nicht FEHLINGSche Lösung (K., K.). Liefert bei der Verseifung mit Barytwasser  $\beta$ -Methylgalaktosid (K., K.; E. F.; A.). Verseifungsgeschwindigkeit: ARMSTRONG, ARUP, *Soc.* 85, 1048.

**Tetraacetyl- $\beta$ -äthyl-d-galaktosid**  $C_{16}H_{24}O_{10}$  =  
 $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus

$\beta$ -Acetochlorgalaktose und Äthylalkohol bei Gegenwart von Silbercarbonat (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 35, 3155). — *F.*: 88° (korr.).  $[\alpha]_D^{25}$ : –29,8° (in 10%iger Benzollösung).

**Pentaacetyl-d-galaktosen, d-Galaktose-pentaacetate**  $C_{16}H_{22}O_{11}$  =  
 $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  und  
 $= CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CHO$ .

$\alpha$ -Pentaacetyl-d-galaktose,  $\alpha$ -d-Galaktose-pentaacetat, wahrscheinlich  
 $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.*

Durch Acetylierung von fester Galaktose mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin bei 0° (HEIKEL, A. 338, 74). — Glasartig feste Masse.  $[\alpha]_D^{25}$ : +71,8° (in Benzol;  $p = 3,162$ ). Nicht ganz rein erhalten (H., A. 338, 99). — Reduziert eine alkoholisch-ammoniakalische Silbernitratlösung im Dunkeln bei Zimmertemperatur während 5 Tagen noch nicht (H., A. 338, 100).

$\beta$ -Pentaacetyl-d-galaktose,  $\beta$ -d-Galaktose-pentaacetat (strukturidentisch, aber stereomer mit der  $\alpha$ -Form, s. o.). *B.* Neben den isomeren Galaktosepentaacetaten durch Acetylierung von Galaktose mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin (unter verschiedenen Bedingungen) (HEIKEL, A. 338, 77 ff.). Durch Erhitzen von 20 g Galaktose mit 100 ccm Essigsäureanhydrid und 10 g geschmolzenem Natriumacetat (ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 2207; KÖNIGS, E. KNORR, *B.* 34, 974, 978; vgl. FUDAKOWSKY, *B.* 11, 1071; HEIKEL, A. 338, 84). Durch Erhitzen von Tetraacetylgalaktose mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 1047). Durch Erhitzen von  $\beta$ -Acetochlorgalaktose mit Eisessig und Silberacetat (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 380). Durch mehrstündiges Erwärmen von  $\beta$ -Acetonitrogalaktose mit 10 Tln. Eisessig und  $\frac{1}{2}$  Tl. Natriumacetat (KÖNIGS, E. KNORR, *B.* 34, 978). — Rhombische (MUTHMANN, *B.* 22, 2209) Tafeln (aus Alkohol) (E., Kö.). *F.*: 142° (ERWIG, KÖNIGS). Ist in geringen Mengen vorsichtig erwärmt unzersetzt flüchtig (E., Kö.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, ziemlich leicht in Äther, heißem Alkohol, kochendem Wasser, schwer in  $CS_2$ , Ligroin (E., Kö.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +7,48° (1,19 g in 16,081 g Benzol) (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 35, 838 Anm.; vgl. HEIKEL, A. 338, 78, 88). — Wird durch Bromwasser nicht verändert (ERWIG, KÖNIGS). Reduziert FEHLINGSche Lösung beim Erwärmen (E., Kö.). Reduziert alkoh. ammoniakalische Silbernitratlösung beim Stehen im Dunkeln bei Zimmertemperatur nicht (HEIKEL, A. 338, 101). Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird Galaktose zurückgebildet (ERWIG, KÖNIGS). Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung: KREMANN, *M.* 23, 485; ARMSTRONG, ARUP, *Soc.* 85, 1047.  $\beta$ -Galaktosepentaacetat liefert mit verflüssigtem Chlorwasserstoff  $\beta$ -Acetochlorgalaktose (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* 1901 I, 884; *B.* 34, 2894; vgl. E. F., A., *B.* 35, 837), mit verflüssigtem Bromwasserstoff  $\beta$ -Acetobromgalaktose (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* 35, 838). Durch  $PCl_5$  +  $AlCl_3$  in Chloroform entsteht  $\beta$ -Acetochlorgalaktose (SKRAUP, KREMANN, *M.* 22, 379). Rauchende Salpetersäure in Chloroform erzeugt  $\beta$ -Acetonitrogalaktose (KÖNIGS, E. KNORR, *B.* 34, 978). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (ERWIG, KÖNIGS).

$\gamma$ -Pentaacetyl-d-galaktose,  $\gamma$ -d-Galaktose-pentaacetat  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CHO$ . Über die wahrscheinliche Existenz eines  $\gamma$ -Galaktosepentaacetats in dem Produkt der Reaktion von Galaktose und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin vgl. HEIKEL, A. 338, 88, 101.

$\beta$ -Acetonitro-d-galaktose ( $\beta$  bedeutet Zugehörigkeit zur stereochemischen  $\beta$ -Reihe)  $C_{16}H_{21}O_{12}N$  =  
 $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot NO_2$ . *B.* Durch

Einw. von rauchender Salpetersäure auf  $\beta$ -Pentaacetylgalaktose in Chloroform (KÖNIGS, E. KNORR, *B.* 34, 978). — Krystalle (aus Äther). *F.*: 93–94°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +153° 13' (1 g in 19 g Chloroform). — Reduziert FEHLINGSche Lösung beim Kochen. Geht durch Erwärmen mit Methylalkohol und Bariumcarbonat in Tetraacetyl- $\beta$ -methylgalaktosid über. Liefert durch Kochen mit Eisessig und Natriumacetat  $\beta$ -Pentaacetylgalaktose.

$\beta$ -Acetochlor-d-galaktose ( $\beta$  bedeutet Zugehörigkeit zur stereochemischen  $\beta$ -Reihe)  
 $C_{14}H_{19}O_5Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CHCl$

**B.** Aus Galaktose und Acetylchlorid (RYAN, *Soc.* **75**, 1057; RYAN, MILLS, *Soc.* **79**, 704; E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* **1901** **I**, 680; vgl. SKRAUP, KREMANN, *M.* **22**, 381). (Wurde bei dieser Bildung nur in unreiner Form als Sirup erhalten.) Durch Einw. von verflüssigtem Chlorwasserstoff auf  $\beta$ -Pentaacetylgalaktose (E. FISCHER, ARMSTRONG, *C.* **1901** **I**, 884; *B.* **34**, 2894; **35**, 834). Durch Einw. von  $\text{PCl}_5 + \text{AlCl}_3$  auf  $\beta$ -Pentaacetylgalaktose in Chloroform (SKRAUP, KREMANN, *M.* **22**, 379). — Ist dimorph. Krystallisiert aus Petroläther in zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadelchen vom Schmelzpunkt  $75-76^\circ$ , aus Äther in Prismen vom Schmelzpt.  $82-83^\circ$  (E. F., A., *B.* **35**, 837; vgl. auch IFFEN, *M.* **23**, 481). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (SKRAUP, KREMANN).  $[\alpha]_D^{25} + 212,25^\circ$  (in Chloroform;  $c = 1$ ) (SK., KR.). — Verseifungsgeschwindigkeit: KREMANN, *M.* **23**, 486. Acetochlorgalaktose liefert beim Erhitzen mit Natrium und Silbernitrat in Äther Tetraacetylgalaktose (SKRAUP, KREMANN, *M.* **22**, 1045). Beim Schütteln mit Methylalkohol und Silbercarbonat entsteht (aus beiden Modifikationen) Tetraacetyl- $\beta$ -methylgalaktosid (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* **34**, 2894; **35**, 837). Gibt mit Glykosenatrium in wäbr. Alkohol (bei nachfolgender Verseifung des zunächst entstandenen Acetylderivats durch Natronlauge) Galaktosido-glykose (Melibiose (?)) (Syst. No. 4755), analog mit Galaktose-natrium Galaktosido-galaktose (Bd. **I**, S. 915) (E. F., A., *C.* **1901** **I**, 680; *B.* **35**, 3146, 3149). Geht beim Erhitzen mit Silberacetat und Eisessig in  $\beta$ -Pentaacetylgalaktose über (SKRAUP, KREMANN, *M.* **22**, 380). Einw. von Phenylhydrazin: SKRAUP, KREMANN, *M.* **22**, 383.

$\beta$ -Acetobrom-d-galaktose ( $\beta$  bedeutet Zugehörigkeit zur stereochemischen  $\beta$ -Reihe)  
 $C_6H_{11}O_6Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CHBr$ .

**B.** Aus  $\beta$ -Pentaacetylgalaktose und verflüssigtem Bromwasserstoff (E. FISCHER, ARMSTRONG, *B.* **35**, 838). — Prismen (aus Petroläther). F: 82–83°.  $[\alpha]_D^{20}$ : +236,4° (1,067 g in 9,7206 g Benzol).

**Tetraacetyl-d-fructose, d-Fructose-tetraacetat**  $C_{14}H_{20}O_{10} = C_6H_8O_5(C_2H_3O_2)_4$ . *B.* Aus Fructose und Acetyl bromid bei  $-15^\circ$  (BRAUNS; s. JÄGER, *Z. Kr.* 45, 539). — Monoklin sphenoidische Krystalle (aus Alkohol + Äther). *F*:  $132^\circ$ . *D*<sup>15</sup>: 1,388.

$$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \underbrace{\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)}_{\text{O}} \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3. \quad B.$$

Man fügt eine Lösung von (3 g) Fructose in (3 ccm) warmem Eisessig in kleinen Portionen zu einer nahezu siedend heißen Lösung von (0,1–0,2 g)  $\text{ZnCl}_2$  in (9 ccm) Essigsäureanhydrid und erhitzt nach Beendigung der lebhaften Reaktion noch fünf Minuten lang zum Sieden (ERWIG, KÖNIGS, *B.* **23**, 672). — Zähes Harz. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, löslich in warmem Wasser. Die Lösung in Chloroform ist schwach rechtsdrehend. — Wird beim Kochen mit Wasser teilweise verseift. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Fructose regeneriert. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

$$\text{Hexaacetyl-d-glyko-}\alpha\text{-heptosen, d-Glyko-}\alpha\text{-heptose-hexaacetate } \text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_{11} = \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot[\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)]_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$$

**Hexaacetyl-d-glyko- $\alpha$ -heptose** vom Schmelzpunkt 156°. **B.** Bei 15 Minuten langem Kochen von 3 g d-Glyko- $\alpha$ -heptose mit 12 ccm Essigsäureanhydrid und einem Stückchen ZnCl<sub>2</sub> (E. FISCHER, A. 270, 78). — Kristalle (aus Wasser). F: 156°. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser, noch leichter in Alkohol, Äther, Chloroform.

Hexaacetyl-d-Glyko- $\alpha$ -heptose vom Schmelzpunkt 131–132°. Zur Konstitution vgl. FRANCHIMONT, R. 11, 111. — B. Bei 15 Minuten langem Kochen von 1 Tl. d-Glyko- $\alpha$ -heptose mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. Natriumacetat (E. FISCHER, A. 270, 79). — Krystalle (aus Wasser). F: 131–132° (E. F.).

*Essigsäureanhydrid*  
(sowie gemischtes Anhydrid der Essigsäure mit Ameisensäure).

**Gemischtes Anhydrid der Ameisensäure und Essigsäure, Ameisenessigsäureanhydrid**  $C_2H_4O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot OCH_3$ . *Darst.* Man mischt unter Kühlung 138 g Ameisensäure mit 408 g Essigsäureanhydrid, erwärmt nach einiger Zeit auf 50° und fraktioniert das Reaktionsgemisch im Vakuum. Aus der Hauptfraktion ( $K_{P_{18}}: 31-32^\circ$ ) trennt man das gemischte Anhydrid durch Behandlung mit Petroläther, in dem es fast unlöslich ist, ab; man

reinigt es durch erneute Fraktionierung im Vakuum (BÉHAL, *C. r.* **128**, 1460; *A. ch.* [7] **20**, 417; *D. R. P.* 113165; *C.* **1900** II, 750). — Stark riechende Flüssigkeit. Kp: 105–120° (Zersetzung); Kp<sub>17</sub>: 29°. Wird in der Kälte durch Natriumacetat, Chinolin oder Pyridin unter Bildung von Kohlenoxyd und Essigsäure zersetzt. Reagiert mit Alkoholen unter Bildung der betreffenden Ameisensäureester, ohne daß eine Spur von Essigsäureestern entsteht. Wirkt auf Phenole in der Kälte nicht ein, in der Hitze unter Bildung von Phenolestern der Essigsäure. Gibt mit  $NH_3$  Formamid.

**Orthoameisensäure-dichlorid-acetat, Essigsäure-dichlormethylester**  $C_2H_4O_2Cl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CHCl_2$ . *B.* Durch Einw. von Chlor auf Essigsäuremethylester in gelinder Wärme (MALAGUTI, *A.* **32**, 47). — Flüssigkeit. Kp: 145–148°. D: 1,25. — Zerfällt mit Wasser in Salzsäure, Ameisensäure und Essigsäure.

**Essigsäureanhydrid, Acetanhydrid**  $C_4H_6O_3 = (CH_3 \cdot CO)_2O$ . *B.* Entsteht in sehr geringer Menge bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Essigsäure (GAL, ÉTARD, *B.* **9**, 444). Durch Einw. von Eisessig auf Acetylchlorid (gleichmolekulare Mengen) (KANONNIKOW, M. SAIZEW, *A.* **185**, 192). Aus Acetylchlorid und Bariumoxyd bei 100° (GAL, *C. r.* **56**, 360; *A.* **128**, 126). Aus Acetylchlorid durch Einw. von Bleinitrat (LACHOWICZ, *B.* **17**, 1283) oder Silbernitrat (ARMSTRONG, LAFWORTH, *P. Ch. S.* **9**, 255). Durch Einw. von Pyridin auf ein Gemisch von Acetylchlorid und Essigsäure (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* **33**, 406; *C.* **1901** II, 543; vgl. auch WEDEKIND, *B.* **34**, 2070). Durch Einw. von (1 Mol.) Benzylidenchlorid auf (2 Mol.) Eisessig in Gegenwart von Phosgen, neben Benzaldehyd:  $C_6H_5 \cdot CHCl_2 + 2CH_3 \cdot COOH \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot CHO + 2HCl + CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (BÉHAL, *C. r.* **148**, 180). Durch Erhitzen von Eisessig mit Benzotrichlorid oder Benzoylchlorid, neben Benzoesäureanhydrid, Essig-benzoesäureanhydrid, Benzoesäure und Eisessig (BÉHAL, *C. r.* **148**, 648). Durch Einw. von Acetylchlorid auf wasserfreies Kaliumacetat (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 313). Durch Behandlung von wasserfreiem Kaliumacetat mit Phosphoroxychlorid (GERHARDT, *A. ch.* [3] **37**, 311; *A.* **87**, 150) oder Phosphortrichlorid (G.). Aus Natriumacetat und chlorsulfonsaurem Natrium (Bad. Anilin- u. Sodaf., *D. R. P.* 146690; *C.* **1904** I, 65). Beim Leiten von Phosgen über entwässertes Natriumacetat, das auf 140° erhitzt wird (HENTSCHEL, *B.* **17**, 1285; HOFMANN u. SCHOETENSACK, *D. R. P.* 29669; *Frdl.* **1**, 574). Aus Natriumacetat durch Erwärmen mit p-Toluolsulfochlorid (Chem. Fabr. von Heyden, *D. R. P.* 123052; *C.* **1901** II, 518). Aus Gemischen von trockenem Alkali- und Erdalkaliacetat durch Einw. von Phosphoroxychlorid oder Phosgen (Verein f. chem. Ind., *D. R. P.* 163103; *C.* **1905** II, 1300). Aus einem Gemisch von Calciumacetat mit Natriumacetat durch Einw. von Sulfurylchlorid (V. f. chem. Ind., *D. R. P.* 161882; *C.* **1905** II, 420). Aus Acetaten durch gleichzeitiges Überleiten von Chlor und schwefliger Säure (BAYER & Co., *D. R. P.* 127350; *C.* **1902** I, 150). Aus Gemischen von Alkali- und Erdalkaliacetat durch Einw. von gasförmigen Gemischen von Chlor und Schwefeldioxyd (Verein f. chem. Ind., *D. R. P.* 167304; *C.* **1906** I, 1065). Aus den Verbindungen von Schwefeldioxyd mit essigsäuren Salzen durch Einw. von Chlor (Höchster Farbw., *D. R. P.* 210805; *C.* **1909** II, 79). Aus Gemischen von Erdalkaliacetaten mit einem anorganischen Alkalisalz durch Einw. von Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid, Phosgen oder einem Gemisch von Chlor und schwefliger Säure (Verein f. chem. Ind., *D. R. P.* 171787; *C.* **1906** II, 469). Beim Erwärmen von essigsäuren Salzen mit Siliciumtetrafluorid (SOMMER, *D. R. P.* 171146; *C.* **1906** II, 79). Aus Acetaten und Chlorschwefel im Vakuum (KESSLER, *D. R. P.* 132605; *C.* **1902** II, 169). Durch Erhitzen von Bleiacetat oder Silberacetat mit Schwefelkohlenstoff auf 165° (BROUGHTON, *Z.* **1885**, 306). Bei der Zersetzung der aus Silberacetat und  $S_2Cl_2$  in Äther entstehenden Verbindung  $C_4H_6O_4S_2$  (DENHAM, *Soc.* **95**, 1238).

*Darst.* Im kleinen benützt man die Umsetzung von Acetylchlorid mit Natriumacetat zur Darstellung. Man läßt auf 70 g fein gepulvertes, wasserfreies Natriumacetat 50 g Acetylchlorid tropfen, indem man für gute Mischung der Reagenzien sorgt. Dann destilliert man das Essigsäureanhydrid ab und rektifiziert es zur Entfernung von etwas unverändertem Acetylchlorid über 3 g Natriumacetat (vgl. GATTERMANN, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 139). — Zur technischen Fabrikation sind sämtliche oben unter „Bildung“ erwähnten, in Patenten beschriebenen Verfahren vorgeschlagen worden. Am gebräuchlichsten ist anscheinend das Verfahren, das in der Einw. von Sulfurylchlorid (1 Mol.) auf entwässerte Acetate (3 Mol. bei Acetaten mit einwertigem, 2 Mol. bei Acetaten mit zweiwertigem Metall) besteht (Verein f. chem. Ind., *D. R. P.* 63593; *Frdl.* **3**, 8; *D. R. P.* 161882; *C.* **1905** II, 420). Man verwendet Natriumacetat, das nicht durch Schmelzen, sondern durch Erwärmen im Vakuum entwässert worden ist und bei 140° nicht mehr als 0,1% Feuchtigkeit abgeben darf. Zu dem in einer eingemauerten, gußeisernen, mit Rührwerk versehenen Schale befindlichen Salz läßt man das Sulfurylchlorid, von dem 92 Volumproz. bei 68–69,5° übergehen müssen, so langsam zufließen, daß keine erhebliche Wärmeentwicklung eintritt. Dann destilliert man das Anhydrid im Vakuum ab und fraktioniert es über Natriumacetat im

Vakuum, wodurch man es rein, insbesondere frei von Chlor und Metall erhält (vgl. KLAB in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1917], S. 23).

Scharf riechende, farblose Flüssigkeit.  $K_{p_{760}}: 136,4^{\circ}$  (KAHLBAUM, B. 16, 2481);  $K_{p_{760},6}: 136,5^{\circ}$  (VESPIGNANI, G. 33 I, 76);  $K_{p_{105,46}}: 81,2^{\circ}$ ;  $K_{p_{33,04}}: 68,2^{\circ}$ ;  $K_{p_{41,24}}: 62,6^{\circ}$ ;  $K_{p_{33,7}}: 59,0^{\circ}$ ;  $K_{p_{25,96}}: 53,4^{\circ}$ ;  $K_{p_{15,02}}: 44,6^{\circ}$  (KAHLBAUM, B. 16, 2481). —  $D_4^{20}(\text{vac}): 1,0999$  (WALDEN, Ph. Ch. 55, 221);  $D_4^{15}: 1,0797$  (VESPIGNANI, G. 33 I, 76);  $D_4^{10}: 1,0757$  (V.);  $D_4^{20}(\text{vac}): 1,0715$  (W.). — Essigsäureanhydrid ist als solches in kaltem Wasser zu ca. 12% löslich (A. und L. LUMIÈRE, BARBIER, Bl. [3] 35, 625); die Lösung reagiert neutral gegen Lackmus (MENSCHUTKIN, Ph. Ch. 1, 611); sie ist derart beständig, daß durch Schütteln mit ihr aromatische Amine acetyliert werden können (A. u. L. L., B., Bl. [3] 33, 783). —  $n_D^{20}: 1,38832$ ;  $n_D^{30}: 1,39525$ ;  $n_D^{25}: 1,39927$  (LANDOLT, Ann. d. Physik 122, 557). — Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, Ph. Ch. 66, 420. Viscosität: THORPE, RODGER, Transact. Royal Soc. (A) 185, 516; WALDEN, Ph. Ch. 55, 221. — Verdampfungswärme: KURBATOW, ZH. 40, 1480; C. 1909 I, 635. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 460,07 Cal. (THOMSEN, Ph. Ch. 52, 343; s. a. LEMOULT, C. r. 137, 657). Spezifische Wärme: KURBATOW; vgl. BERTHELOT, A. ch. [5] 12, 534. Kritische Konstanten: VESPIGNANI, G. 33 I, 77. — Elektrisches Leitvermögen, Dielektrizitätskonstante: WALDEN, Ph. Ch. 46, 138, 174. Ionisierungsvermögen: WALDEN, Ph. Ch. 54, 161.

Essigsäureanhydrid gibt beim Erhitzen mit einem glühenden Platindraht Keten  $\text{CH}_2\cdot\text{CO}$  (WILSMORE, Soc. 91, 1938). Bildet beim Überleiten über Zinkstaub (Gemisch von Zn und ZnO) bei  $230-240^{\circ}$  Kohlendioxyd, Wasserstoff, Acetaldehyd, Aceton, Zinkacetat und freien Kohlenstoff; das im Zinkstaub enthaltene metallische Zink reagiert im folgenden Sinne:  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 = \text{CO}_2 + \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{C} + \text{CH}_3\cdot\text{CHO}$ , während das Zinkoxyd einfach Zinkacetat bildet, welches sich teilweise in Kohlendioxyd, Aceton und Zinkoxyd zersetzt (MAILHE, Bl. [4] 5, 814; vgl. JAHN, M. 1, 696). Wird beim Überleiten über fein verteiltes Cadmium oder durch Cadmiumoxyd bei  $210-250^{\circ}$  glatt in Kohlendioxyd und Aceton zerlegt (M., Bl. [4] 5, 816). Wird beim Überleiten über fein verteiltes Nickel bei  $200-220^{\circ}$  in Essigsäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und freien Kohlenstoff zerlegt; gleichzeitig entstehen Spuren von Acetaldehyd (M., Bl. [4] 5, 816). Zerfällt unter dem Einfluß von fein verteiltem Kupfer bei  $290-300^{\circ}$  in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Essigsäure, etwas Acetaldehyd, Aceton und freien Kohlenstoff (M., Bl. [4] 5, 818). Wird durch fein verteiltes Eisen bei etwa  $300^{\circ}$  in Kohlendioxyd, Wasserstoff, Acetaldehyd, Aceton und freien Kohlenstoff gespalten (M., Bl. [4] 5, 819). Zerfällt beim Überleiten über gefällte, unterhalb Rotglut getrocknete Tonerde bei  $300-380^{\circ}$  in Aceton und Kohlendioxyd (SENDERENS, C. r. 148, 928; Bl. [4] 5, 482). — Essigsäureanhydrid liefert bei der Einw. von Wasserstoffsuperoxyd Acetylsuperoxyd  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$  (NEF, A. 298, 287; BAEYER, VILLIGER, B. 33, 1575; CLOVER, HOUGHTON, Am. 32, 43). — Wird durch Natriumamalgam bei Wasserzutritt zu Acetaldehyd und Äthylalkohol reduziert (LINDEMANN, A. 148, 249). Liefert beim Überleiten über  $180^{\circ}$  heißes Nickel in Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff Äthylalkohol, Äthylacetat, Essigsäure und wenig Acetaldehyd (SABATIER, MAILHE, C. r. 145, 18; A. ch. [8] 16, 74). — Chlor wirkt bei  $100^{\circ}$  auf Essigsäureanhydrid leicht ein unter Bildung von Chloressigsäure und Acetylchlorid (GAL, A. ch. [3] 66, 188). Brom verhält sich analog (GAL, A. ch. [3] 66, 190; URECH, B. 13, 1687). Beim Kochen von Essigsäureanhydrid mit Jod und Jodsäure entsteht Jodessigsäure (SCHÜTZENBERGER, C. r. 66, 1344). — Essigsäureanhydrid wird von Wasser allmählich in Essigsäure übergeführt (GERHARDT, A. 82, 132; 87, 152, 153). Geschwindigkeit dieser Reaktion: MENSCHUTKIN, WASSILJEW, ZH. 21, 192; A. und L. LUMIÈRE, BARBIER, Bl. [3] 35, 625. Die Geschwindigkeit wächst mit zunehmender Menge des angewandten Wassers und mit steigender Temperatur; bei Anwendung gleicher Teile Wasser und Essigsäureanhydrid und bei  $19^{\circ}$  sind in ca. 6 Stunden 50% des Anhydrids in Säure übergegangen; beendet ist die Reaktion erst nach 11 Tagen (M., W.). Wärmetönung bei der Zersetzung durch Wasser: BERTHELOT, LUGNIN, A. ch. [5] 6, 294. — Essigsäureanhydrid liefert mit trockenem Fluorwasserstoff unter Kühlung Essigsäure und Acetylfluorid (COLSON, Bl. [3] 17, 59; A. ch. [7] 12, 255). Analog verläuft die Reaktion mit Chlorwasserstoff (COLSON, Bl. [3] 17, 58; A. ch. [7] 12, 255; vgl. GAL, A. ch. [3] 66, 187). Auch Phosphortrichlorid (BÉCHAMP, C. r. 40, 946), Phosphorpentachlorid (RITTER, A. 95, 208), sowie Aluminiumchlorid (ADRIANOWSKY, ZH. 11, 116; B. 12, 688) erzeugen Acetylchlorid. Bei Einw. von rotem Phosphor und Jod auf dem Wasserbade erhält man Acetyljodid (THIELE, HAAKH, A. 369, 145; vgl. GUTHRIE, A. 103, 335). — Durch Einw. von Unterchlorigsäureanhydrid auf Essigsäureanhydrid bezw. auf Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod erhielt SCHÜTZENBERGER (vgl. A. 120, 113; J. 1862, 240; Z. 1868, 482, 590; C. r. 66, 1340; 67, 47; Leçons de chimie professées en 1868 et 1869 devant la société chimique de Paris, S. 75) sehr zersetzliche Produkte, welche er als essigsaures Chlor  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$  bzw. Verbindungen von essigsaurem Jod mit essigsaurem Chlor oder Essigsäureanhydrid  $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{I}]$  und  $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{I}]$  betrachtete. ARONHEIM (B. 12, 26) konnte nach SCHÜTZENBERGERS

Angaben diese Verbindungen nicht darstellen. — Mit konz. Schwefelsäure entsteht primär Acetylschwefelsäure, welche bei höherer Temperatur rasch in Sulfoessigsäure übergeht (STILLICH, *B.* 38, 1246; vgl. SCHÜTZENBERGER, *C. r.* 53, 541). — Essigsäureanhydrid liefert bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) Diacetylsalpetersäure  $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_2 N(OH)_3$  (PICTET, GENEQUAND, *B.* 35, 2526; P., D. R. P. 137100; *C.* 1902 II, 1438). Vereinigt sich in der Kälte mit Salpetersäureanhydrid zu Acetylnitrat  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot NO_2$  (PICTET, KHOTINSKY, *C. r.* 144, 210; *B.* 40, 1164; P., D. R. P. 200201; *C.* 1908 II, 552); beim Erwärmen tritt heftige Reaktion ein unter Bildung von Tetranitromethan (PICTET, KHOTINSKY, *C. r.* 144, 211; *B.* 40, 1164; vgl. SCHENK, D. R. P. 211198, 211199; *C.* 1909 II, 81). Tetranitromethan entsteht auch durch Behandlung von reiner Diacetylorthosalpetersäure mit Essigsäureanhydrid (PICTET, GENEQUAND, *B.* 36, 2225). — Beim Kochen von Essigsäureanhydrid mit Phosphorsäureanhydrid entsteht Dehydracetsäure (DIELS, MEYERHEIM, *B.* 40, 362). Beim Erwärmen mit Phosphorpentasulfid entsteht Diacetylsulfid  $(C_2 H_5 O)_2 S$  (KEKULÉ, *A.* 90, 312). Erwärmen mit Arsenigsäureanhydrid führt zu Essigsäurenigsäureanhydrid (PICTET, BON, *Bl.* [3] 33, 1141; vgl. SCHÜTZENBERGER, *C. r.* 53, 539). — Siliciumtetrachlorid erzeugt das gemischte Anhydrid der Kieselsäure und Essigsäure (FRIEDEL, LADENBURG, *A. ch.* [4] 27, 428). Reaktion mit  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $SbCl_5$ : FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 178; BERTRAND, *Bl.* [2] 33, 253. Mit Borsäureanhydrid entsteht ein gemischtes Anhydrid der Borsäure und Essigsäure (PICTET, GLEZNOW, *B.* 36, 2219; vgl. SCHÜTZENBERGER, *C. r.* 53, 540). Gleichgewichte im System  $(CH_3 CO)_2 O - B_2 O_3 - H_2 O$  bei 30°: DUKELSKI, *Z. a. Ch.* 62, 118. — Ammoniak bildet mit Essigsäureanhydrid Acetamid (GERHARDT, *A. ch.* [3] 37, 163). Beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Stickstoffsulfid entstehen Acetamid und Diacetamid (FRANCIS, *Soc.* 87, 1838). Das durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit salzsaurem Hydroxylamin entstehende Produkt liefert bei Behandlung mit Wasser und Neutralisation mit Alkalicarbonat die Acethydroxamsäure (MIOLATI, *B.* 25, 700). — Beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit wasserfreien Metalloxyden ( $BaO$ ,  $CaO$ ,  $PbO$ ,  $HgO$ ) entstehen die entsprechenden Metallacetate (BÉCHAMP, *A. ch.* [5] 12, 507). Gleichgewicht im System  $(CH_3 \cdot CO)_2 O - Na_2 O - H_2 O$ : DUKELSKI, *Z. a. Ch.* 62, 114. — Verhalten des Essigsäureanhydrids gegen Natriumdisulfid: LOIR, *Bl.* [2] 32, 167. — Einw. von Zinkchlorid auf Essigsäureanhydrid: BAUER, *J.* 1861, 438; MONTANARI, *G.* 31 II, 479; *C.* 1905 I, 20.

Essigsäureanhydrid gibt mit Alkohol Essigsäureäthylester:  $(CH_3 \cdot CO)_2 O + C_2 H_5 \cdot OH = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_2 H_5 + CH_3 \cdot CO \cdot OH$ . Über den zeitlichen Verlauf dieser Reaktion vgl.: MENSCHUTKIN, *Ph. Ch.* 1, 611; A. und L. LUMIÈRE, BARBIER, *Bl.* [3] 35, 627. Das Anhydrid verbraucht bei der Titration in absol. alkoh. Lösung mittels n-Natronlauge bis zum Farbumschlag irgend eines Indikators weniger NaOH als die Theorie erwarten läßt; diese Anomalie wird durch starken Wasserzusatz aufgehoben (A. und L. LUMIÈRE, BARBIER, *Bl.* [3] 35, 627). Allgemein werden organische Hydroxyl-Verbindungen durch Essigsäureanhydrid in ihre Essigsäureester übergeführt („acetyliert“). Die acetylierende Wirkung des Essigsäureanhydrids wird durch Zusatz von entwässertem Natriumacetat (LIEBERMANN, HÖRMANN, *B.* 11, 1619) oder von konz. Schwefelsäure (FRANCHIMONT, *C. r.* 89, 711; SKRAUP, *M.* 19, 458; FREYSS, *C.* 1899 I, 835; STILLICH, *B.* 38, 1241) begünstigt. In Gegenwart von Pyridin verwandelt Essigsäureanhydrid Alkohole und Phenole häufig fast momentan und quantitativ in ihre Essigsäureester (VERLEY, BÖLSING, *B.* 34, 3354). — Essigsäureanhydrid liefert mit Aldehyden Aldehyd-diacetate (GEUTHER, *A.* 106, 249). Über die Reaktion von Aldehyden mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat s. S. 104. Beim Erhitzen von Acetal mit Essigsäureanhydrid bildet sich der Essigsäureester des Äthylidenglykolmonoäthyläthers  $CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2 H_5) \cdot O \cdot C_2 H_5$  (CLAISEN, *B.* 31, 1018). Benzaldehyd reagiert mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Essigsäure unter Bildung von Benzylidendiacetat (NEF, *A.* 298, 277). Läßt man ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Benzaldehyd in offenen Gefäßen stehen, so bildet sich Acetylbenzoylperoxyd  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6 H_5$  (NEF, *A.* 298, 280, 284). Eben dieses entsteht auch bei Behandlung von Benzoylwasserstoffsperoxyd  $C_6 H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH$  mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, VILLIGER, *B.* 33, 1581). — Beim Kochen einer höheren aliphatischen Säure (z. B. Buttersäure) mit 2–3 Tln. Essigsäureanhydrid entsteht ein Gemenge des einfachen Anhydrids der höheren Säure (z. B. Buttersäureanhydrid) und ihres gemischten Anhydrids (z. B. Essig-buttersäureanhydrid) (AUTENRIETH, *B.* 34, 168). Mit Benzoesäure gibt Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur das gemischte Anhydrid  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6 H_5$  (NEF, *A.* 298, 287; vgl. AUTENRIETH, *B.* 20, 3189). Essigsäureanhydrid reagiert mit den Natriumsalzen der Fettsäuren (von der Buttersäure an) schon bei 100° unter Bildung des Anhydrids der höheren Fettsäure (MICHAEL, *B.* 34, 925). — Die Einw. von Essigsäureanhydrid auf Cyankalium führt zu „dimolekularem Acetylcyanid“:  $(CH_3 \cdot CO)_2 O + KCN = CH_3 \cdot CO \cdot OK + CH_3 \cdot CO \cdot CN$ ;  $CH_3 \cdot CO \cdot CN + KCN = CH_3 \cdot C(CN)_2 \cdot OK$ ;  $CH_3 \cdot C(CN)_2 \cdot OK + (CH_3 \cdot CO)_2 O = CH_3 \cdot CO \cdot OK + CH_3 \cdot C(CN)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (BRUNNER, *M.* 13, 834; 15, 773). Aus Essigsäureanhydrid und Acetonitril erhält man bei Einw. von HCl-Gas das Hydrochlorid des Acetamids:  $(CH_3 \cdot CO)_2 O + CH_3 \cdot CN + 3HCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + HCl + 2CH_3 \cdot COCl$  (COLSON, *C. r.* 121, 1155), während beim Erhitzen der Komponenten auf 200° Triacetamid

gebildet wird:  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O} + \text{CH}_3 \cdot \text{CN} = \text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2$  (WICHELHAUS, *B.* 3, 847). Isocyansäure-äthylester gibt Äthylidiacetamid:  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{CO} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2 + \text{CO}_2$  (WURTZ, *A. ch.* [3] 42, 54). — Essigsäureanhydrid reagiert lebhaft mit Anilin unter Bildung von Acetanilid (GERHARDT, *A. ch.* [3] 37, 328; *A.* 87, 165). Diese Reaktion geht auch in wäßr. Lösung vonstatten (HINSBERG, *B.* 23, 2962) und auch bei Anwesenheit von Salzsäure (PINNOW, *B.* 33, 417). — Essigsäureanhydrid liefert mit Bromessigester in Äther bei der Einw. von Zink Diacetessigsäureester (LUNIAK, *B.* 42, 4808). Gibt mit Zinkdiäthyl eine zinkorganische Verbindung, die bei der Zersetzung mit Wasser Methyläthylketon liefert (GRANICHTSTÄDTEN, WERNER, *M.* 22, 316). Mit Alkylmagnesiumjodiden entstehen magnesiumorganische Verbindungen, die bei der Zersetzung mit Wasser tertiäre Alkohole liefern (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* 132, 685).

Essigsäureanhydrid dient in der Technik besonders zur Darstellung von Acetylcellulose. Man braucht es ferner zur Gewinnung von Arzneimitteln, Riechstoffen und Farbstoffen und vielen wissenschaftlichen Präparaten. Über Verwendung bei Nitrierungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aminen vgl.: ORTON, *B.* 40, 370. Über Verwendung zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Hydroxylgruppen s. H. MEYER, *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen*, 3. Aufl. [Berlin 1916], S. 519.

Über Prüfung auf Reinheit s. KLAR in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1917], S. 25. — Zur quantitativen Bestimmung von Essigsäureanhydrid neben Essigsäure kocht man eine gewogene Menge mit überschüssiger n-Natronlauge und titriert deren Überschuß mit  $n/10$ -Essigsäure zurück; jedes Prozent Essigsäure, das man über 100% findet, entspricht 5,67% Anhydrid (s. KLAR in ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1917], S. 25). Beim Versetzen eines Gemisches aus Essigsäureanhydrid und Essigsäure (von nicht mehr als 40 Tln. Säure auf 60 Tle. Anhydrid) mit Anilin, wird aus 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid 1 Mol.-Gew. Acetanilid und 1 Mol.-Gew. essigsaures Anilin gebildet:  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ; die Säure des entstandenen Anilinacetats läßt sich durch Titrieren mit Barytwasser bestimmen (MENSCHUTKIN, WASSILJEW, *Ж.* 21, 190).

Verbindungen von Metallsalzen mit Essigsäureanhydrid.  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . *B.* Entsteht meist, wenn man die beim Kochen von geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhaltene Lösung unterkühlt (FRANZEN, *B.* 41, 3642). Nadeln. Beginnt bei 80° zu sintern, schmilzt beim weiteren Erhitzen zu einer trüben Schmelze, die zwischen 150° und 160° klar wird; bei stärkerem Erhitzen treten zwischen 180–200° plötzlich Siedeerscheinungen auf unter Abscheidung fester Massen; bei 220° ist die Schmelze wieder vollkommen fest geworden. Verliert im Vakuumexsiccator über Kalium und Schwefelsäure sehr rasch Essigsäureanhydrid. —  $2\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . *B.* Beim Kochen von geschmolzenem Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid (FRANZEN, *B.* 41, 3642). Krystalle. Schmilzt bei 160° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei höherem Erhitzen wieder fest wird. Verliert im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kalium allmählich Essigsäureanhydrid. Löslich in Wasser unter Bildung von Natriumacetat und Essigsäure. —  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . *B.* Entsteht zuweilen an Stelle des Di-kaliumacetat-Essigsäureanhydrids (FRANZEN, *B.* 41, 3643). —  $2\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . *B.* Beim Auflösen von trockenem Kaliumacetat in Essigsäureanhydrid bei 100° (GERHARDT, *A. ch.* [3] 37, 317; *A.* 87, 155; FRANZEN, *B.* 41, 3643). Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen in Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat. —  $2\text{RbC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . Krystalle (FRANZEN, *B.* 41, 3643). —  $2\text{CsC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . Krystalle (FRANZEN, *B.* 41, 3643). —  $\text{MgBr}_2 + 6\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . Krystallisiert schlecht; außerordentlich hygroskopisch. *F.* 136–137° (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 II, 1720; 1907 I, 1534; *Z. a. Ch.* 61, 112). Verdrängung des Essigsäureanhydrids in der Doppelverbindung durch andere organische Körper: *M.*, *C.* 1908 I, 1039; *Z. a. Ch.* 62, 47. —  $\text{CdI}_2 + 2\text{NaI} + 6\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . Prismen (CAMBI, *G.* 39 I, 368). —  $\text{SnO}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . *B.* Beim Erhitzen von getrockneter Metazinssäure mit Essigsäureanhydrid auf 165° (LAURENCE, *C. r.* 74, 1524). Nadeln. Beim Waschen mit Äther hinterbleibt die Verbindung  $\text{SnO}_2 + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . —  $\text{CoI}_2 + 2\text{NaI} + 6\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . Prismen (CAMBI, *G.* 39 I, 368). —  $\text{CoI}_2 + \text{NaI} + 3\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . Grüne Krystalle (CAMBI, *G.* 39 I, 368).

#### Peroxyartige Derivate der Essigsäure.

Acetylwasserstoffsuperoxyd, Acetpersäure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus Diacetylperoxyd durch Hydrolyse in wäßr. Lösung (CLOVER, RICHMOND, *Am.* 29, 189). Aus Acetylbenzoylperoxyd durch Einw. von Wasser (PARKE, DAVIS & Co., *D. R. P.* 156998; *C.* 1905 I, 57). — Konnte nicht isoliert werden. Die wäßr. Lösung bleicht Indigo und macht Chlor aus verd. Salzsäure frei. Gibt mit Ag-, Pb-, Hg- oder Cu-Salzen keine Fällung; Silberoxyd und Bleioxyd bewirken Sauerstoffentwicklung. Die Lösung zersetzt sich beim Stehen in Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd; sie liefert beim Schütteln mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumacetat ein Gemisch von Dibenzoylperoxyd und Acetylbenzoylperoxyd (C., R.). Acetpersäure ist für Desinfektionszwecke empfohlen worden (P., D. & Co.).

**Acetylsuperoxyd, Diacetylperoxyd, Acetylperoxyd**  $C_2H_3O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Bariumsuperoxyd auf Essigsäureanhydrid in ätherischer Lösung (BRODIE, *J.* 1863, 317). In geringer Menge durch Einw. von Acetylchlorid auf eine gekühlte Lösung von Natriumsuperoxydhydrat und Natriumacetat (VANINO, THIELE, *B.* 29, 1726). Höchstwahrscheinlich bei Einw. von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd auf Äther (NEF, *A.* 298, 327). — *Darst.* Man fügt zu einer Lösung von 20 g Essigsäureanhydrid in 100 ccm Äther bei 0° eine Suspension von 22,5 g Bariumsuperoxyd (95%<sub>ig</sub>) in 30 ccm Wasser, schüttelt bis zum Verschwinden des Superoxyds, dekantiert die ätherische Lösung, trocknet sie mit Chlorealcium und entfernt den Äther im Vakuum; Ausbeute 76% der Theorie (CLOVER, RICHMOND, *Am.* 29, 182; vgl. FREER, NOVY, *Am.* 27, 186). Man mischt 19,2 g Wasserstoffsuperoxyd ( $Kp_{25}$ : 65°) langsam mit 116 g Essigsäureanhydrid bei -10°, läßt dann 6 Stunden unterhalb +30° stehen, nimmt mit der 4–5-fachen Menge Äther auf, behandelt mit kalter 10%iger Sodalösung, trocknet mit Chlorealcium, destilliert den Äther sehr vorsichtig ab und fraktioniert dann im Vakuum. (Vorsicht wegen Explosionsgefahr!) (NEF, *A.* 298, 288). Man mischt 20 g Essigsäureanhydrid, 100 ccm Äther und 10 g Natriumsuperoxyd, kühlt auf etwa -15° und gibt allmählich innerhalb 10 Minuten ca. 35 g Eis hinzu; die so erhaltene ätherische Lösung des Diacetylperoxyds kann nach Trocknen mit Chlorealcium direkt für Umsetzungen verwendet werden (GAMBARJAN, *B.* 42, 4010). — Flache durchsichtige Kristalle von sehr scharfem, stechenden Geruch, der von dem des Ozons nicht zu unterscheiden ist (NEF, *A.* 298, 289).  $F$ : 30° (NEF), 27° (COLSON, *Bl.* [3] 17, 165).  $Kp_{21}$ : 63° (N.). Enorm explosiv (N.). Etwas löslich in kaltem Wasser (N.). — Bleicht Indigolösung, scheidet aus Jodwasserstoffsäure Jod ab, oxydiert Manganoxydhydrat, reduziert aber nicht Chromsäure und Übermangansäure (BRODIE). Gibt beim Stehen mit Wasser Sauerstoff ab (FREER, NOVY). Wird in wäbr. Lösung zu Acetpersäure und Essigsäure hydrolysiert (CLOVER, RICHMOND, *Am.* 29, 185). Wird von Sodalösung langsam, von Natronlauge schnell unter Bildung von Essigsäure und Natriumsuperoxyd (bezw. Sauerstoff) gespalten (NEF, *A.* 298, 289). Bei Einw. von Natriumäthylat auf die ätherische Lösung von Diacetylperoxyd entsteht ein weißes explosives Natriumsalz, das sich in Wasser unter Sauerstoffabgabe löst; beim Ansäuern der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man ein sehr leicht flüchtiges, zersetzliches Öl von intensivem Geruch, wahrscheinlich Acetpersäure (FREER, NOVY, *Am.* 27, 187). Einw. von Acetylperoxyd auf Diphenylamin: GAMBARJAN, *B.* 42, 4010. — Wirkt auf Bakterien abtötend (FR., No., *Am.* 27, 188).

*Gemischte Anhydride der Essigsäure mit anorganischen Sauerstoffsäuren.*

**Unterchlorigsäure-essigsäure-anhydrid**  $C_2H_3O_2Cl = CH_3 \cdot CO \cdot OCl$ . Vgl. hierzu im Artikel Essigsäureanhydrid S. 167 die Angaben über die aus diesem durch Unterchlorigsäureanhydrid entstehenden Produkte.

**Unterjodigsäure-essigsäure-anhydrid**  $C_2H_3O_2I = CH_3 \cdot CO \cdot OI$ . Vgl. hierzu im Artikel Essigsäureanhydrid S. 167 die Angaben über die aus diesem durch Unterchlorigsäureanhydrid und Jod entstehenden Produkte.

**Verbindung**  $C_4H_4O_4S_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2S_2$ . *B.* Aus Silberacetat, suspendiert in Äther, mit  $S_2Cl_2$  (DENHAM, *Soc.* 95, 1238). — Gelbliche, viscose, schwach stechend riechende Flüssigkeit; zersetzt sich in Essigsäureanhydrid, Schwefeldioxyd und Schwefel.

**Schwefligsäure-essigsäure-anhydrid**  $C_4H_4O_5S = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2SO$ . *B.* Aus Acetylchlorid und Bleisulfid (TOMMASI, *B.* 7, 826). — Stark riechende Flüssigkeit. — Wird durch Wasser in Essigsäure und schweflige Säure gespalten.

Über Acetylschwefelsäure  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$  s. STILICH, *B.* 38, 1241.

**Chromsäure-essigsäure-anhydrid, Acetylchromsäure**  $C_2H_3O_5Cr = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CrO_2 \cdot OH$ . *B.* Man löst Chromsäure in Eisessig und versetzt die Lösung in der Kälte mit Benzol, Chloroform oder  $CCl_4$  (PICTET, GENEQUAND, *B.* 36, 2216; vgl. WENLAND, *B.* 41, 3236 Anm.). — Dunkelbraune amorphe Masse. Leicht löslich in Aceton und Essigester, sehr wenig in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid. — Zersetzt sich allmählich beim Liegen an der Luft, plötzlich beim Erhitzen auf 140°. Wasser wirkt zersetzend unter Bildung der Komponenten. Alkohole, in denen Acetylchromsäure löslich ist, werden erst nach einigem Stehen oxydiert. Bildet mit Essigsäureanhydrid eine Verbindung  $CrO_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ .

**Salpetrigsäure-essigsäure-anhydrid, Acetylnitrit**  $C_2H_3O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot NO$ . *B.* Bei Einw. von Nitrosylchlorid auf mit einer Kältemischung abgekühltes Silberacetat

(FRANCESCONI, CIALDEA, R. A. L. [5] 12 II, 74; G. 34 I, 439). — Goldgelbe Flüssigkeit. — Zersetzt sich am direkten Licht und langsamer im diffusen, in Essigsäureanhydrid und  $N_2O_5$ . Der Dampf explodiert heftig.

**Salpetersäure-essigsäure-anhydrid, Acetylnitrat**  $C_2H_3O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot NO_2$ . B. Durch Auflösen von Salpetersäureanhydrid in der Kälte in Essigsäureanhydrid (PICTET, KHOTINSKY, C. r. 144, 210; B. 40, 1164; P., D. R. P. 200201; C. 1908 II, 552). — Farblose, bewegliche, stark hygroskopische Flüssigkeit. Raucht stark an der Luft.  $K_{p_{70}}$ : 22°.  $D^{15}$ : 1,24. — Explodiert bei raschem Erhitzen sehr heftig. Geht in Gegenwart von Wasser in ein äquimolekulares Gemisch von Essig- und Salpetersäure über. Reagiert mit Alkoholen unter Bildung von Essig- oder Salpetersäureestern. Verhält sich aromatischen Verbindungen gegenüber wie ein energisches Nitrierungsmittel, wobei es bei Benzolsubstitutionsprodukten die o-Stellung bevorzugt; bildet z. B. mit Toluol 10mal mehr o- als p-Nitrotoluol, mit Acetanilid ausschließlich o-Nitroacetanilid. Bei der Einw. auf Anilin in Kohlenstofftetrachlorid unter Kühlung entsteht Acetanilid und Anilinnitrat. Aliphatische Verbindungen werden erst bei höherer Temperatur nitriert; dabei liefert Chloroform Chlorpikrin, Essigsäure und Essigsäureanhydrid liefern Tetranitromethan.

**Diacetyl-orthosalpetersäure**  $C_4H_5O_7N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2N(OH)_3$ . B. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf Essigsäureanhydrid oder von rauchender Salpetersäure (D: 1,52) auf Eisessig (PICTET, GENEQUAND, B. 35, 2526; P., D. R. P. 137100; C. 1902 II, 1438). — Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit.  $K_{p_{730}}$ : 127,7°;  $K_{p_{17}}$ : 45°;  $D^{15}$ : 1,197;  $D^{20}$ : 1,189;  $n_D^{20}$ : 1,38432 (P., G., B. 35, 2527). Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar (P., G., B. 35, 2527). — Wird in wäbr. Lösung, sowie beim Erhitzen über den Siedepunkt vollständig in 2 Mol. Essigsäure und 1 Mol.  $HNO_3$  gespalten (P., G., B. 35, 2527). Wirkt auf organische Verbindungen je nach Umständen acetylierend, nitrierend oder oxydierend (P., G., B. 35, 2528). Gibt mit Alkoholen Essigsäureester (PICTET, KLEIN, C. 1903 II, 1108). Liefert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid Tetranitromethan (PICTET, GENEQUAND, B. 36, 2225). —  $Ag_2C_4H_7O_7N$ . B. Durch Erhitzen von  $AgNO_3$  mit einem Überschuß von Eisessig (P., C. 1903 II, 419). Farblose Nadeln. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Verlust des gesamten Essigsäuregehaltes. Explodiert bei 172°. —  $HgC_4H_7O_7N$ . B. Beim Erwärmen von Mercuronitrat mit überschüssigem Eisessig (P., C. 1903 II, 419). Farblose Krystalle. F: 205°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Färbt sich an der Luft gelb. Wasser zersetzt unter Bildung eines basischen Nitrates.

**Acetyl-phosphorige Säure**  $C_2H_5O_4P = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot P(OH)_2$ . B. Bei mehrstündigem Stehen von phosphoriger Säure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (WEDENSKI, H. 20, 31). — Kleine zerfließliche Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol.

**Acetyl-pyrophosphorige Säure**  $C_2H_5O_6P_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot P(OH) \cdot O \cdot P(OH)_2$ . B. Äquimolekulare Mengen von Acetylchlorid und phosphoriger Säure werden 50 Stunden auf 120° erhitzt (MENSCHUTKIN, C. r. 59, 295; A. 133, 317). — Krystallinische Masse mit  $2H_2O$ ; wird bei 100° wasserfrei; zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. —  $K_2C_2H_4O_6P_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . In Wasser sehr lösliche Krystalle. —  $BaC_2H_4O_6P_2$ . — Niederschlag. —  $PbC_2H_4O_6P_2$ . Niederschlag.

**Aceto-diphosphorige Säure**  $C_2H_5O_7P_2 = CH_3 \cdot C(OH)[O \cdot P(OH)_2]_2$ . B. Durch Kochen von krystallisierter phosphoriger Säure mit Acetylchlorid und schließliches Erhitzen auf 120° (H. v. BAEYER, K. A. HOFMANN, B. 30, 1974). — Darst. Man läßt ein kalt bereitetes Gemisch von 100 g Eisessig und 80 g  $PCl_3$  24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitzt dann eine Stunde am Rückflußkühler und schließlich nach dem Abdestillieren des Chlorids noch einige Minuten auf 120–130°; zur Trennung von phosphoriger Säure übersättigt man mit 7%igem Ammoniakwasser, fügt Salmiak und so viel Chlorcalcium hinzu, daß der anfangs entstandene Niederschlag oben noch verschwindet, und fällt durch Erwärmen der Flüssigkeit auf 60–70° das Calcium-diammoniumsalz aus (v. B., H., B. 30, 1973). — Reduziert Silbersalzlösung weder in neutraler noch in ammoniakalischer Lösung, wohl aber beim Erwärmen in Gegenwart von Natronlauge. Kaliumpermanganat wird erst beim Kochen reduziert, wobei 2 At.-Gew. O verbraucht werden. Beim Erhitzen mit Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure wird die Säure nur unvollkommen in Essigsäure und phosphorige Säure gespalten; nebenher entstehen Wasserstoff, Aldehyd und Phosphorsäure (v. B., H., B. 30, 1975). — Salze:  $Na_2C_2H_4O_7P_2 + 3H_2O$ . Kugelig vereinigte Nadeln; leicht löslich in Wasser. —  $Na(NH_4)C_2H_4O_7P_2$ . B. Beim Umkrystallisieren des Dinatriumdiammoniumsalzes oder des Dinatriumtriammoniumsalzes aus deutlich saurer Lösung. —  $Na_2(NH_4)_2C_2H_4O_7P_2 + 2H_2O$ . B. Beim Einleiten von  $CO_2$  in die heiß gesättigte Lösung des Dinatriumtriammoniumsalzes. Nadeln. —  $Na_3(NH_4)_3C_2H_4O_7P_2 + H_2O$ . B. Man neutralisiert die rohe Säure halb mit Soda, fügt dann etwas mehr als die dem Alkali äquivalente Menge Salmiak hinzu und engt ein. Nadeln; ziemlich löslich in Wasser, leichter in erwärmtem verdünntem Ammoniak, weniger in konz. Ammoniak. —  $K_2C_2H_4O_7P_2 + 3H_2O$ . Nadeln; leicht löslich in

Wasser. —  $Ag_3C_2H_5O_7P_2$ . *B.* Man erhitzt das Dinatriumtriammoniumsalz auf  $110^\circ$  und fällt mit  $AgNO_3$ . Stäbchen; in Wasser sehr wenig löslich. —  $Ca(NH_4)_2C_2H_4O_7P_2 + H_2O$ . *B.* Siehe oben unter Darstellung. Nadeln. Das lufttrockene Salz gibt im Vakuum über Schwefelsäure 52,7% Wasser ab; geht bei  $80^\circ$  in  $Ca(NH_4)_2C_2H_4O_7P_2$  über. —  $Ca(NH_3 \cdot OH)C_2H_4O_7P_2$ . *B.* Aus dem Calciumdiammoniumsalze in Gegenwart von stark überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin. —  $Ca(NH_3 \cdot OH)_2C_2H_4O_7P_2$ . *B.* Beim Erwärmen des analogen  $NH_4$ -Salzes mit salzsaurem Hydroxylamin und wenig Alkali. Radial vereinte Prismen; in Wasser leichter löslich als das  $NH_4$ -Salz. Reduziert FEHLINGSche Lösung stark. —  $CaAgC_2H_3O_6P_2$ . *B.* Beim Digerieren des Calciumdiammoniumsalzes mit überschüssiger  $AgNO_3$ -Lösung. Doppelbrechende, farblose oder schwach gelbliche Stäbchen. —  $Mn(NH_4)_2C_2H_4O_7P_2$ . Rötliche Nadeln.

**Diacetyl-ortho-phosphorsäure**  $C_4H_5O_7P = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2P(OH)_3$ . *B.* Aus Acetylchlorid und Silberphosphat (CARIUS, KÄMMERER, *A.* 131, 170). — Zähflüssigkeit. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Essigsäure und Phosphorsäure. —  $CaC_4H_7O_7P + 2H_2O$ . Nadeln, leicht löslich in Wasser.

**Acetyl-pyrophosphorsäure**  $C_2H_5O_8P_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot PO(OH) \cdot O \cdot PO(OH)_2$ . *B.* Entsteht als Bariumsalz beim Vermischen einer Lösung von acetylpyrophosphorigsaurem Barium mit einer Lösung von  $BaO_3$  in verdünnter Salzsäure (MENSCHUTKIN, *Bl.* [2] 3, 269; *A.* 136, 254). — Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren wird die Acetylpyrophosphorsäure nur sehr schwer in Phosphorsäure übergeführt, sehr leicht aber beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder Soda. —  $Ag_3C_2H_3O_8P_2$ . Weißer Niederschlag. —  $BaC_2H_4O_8P_2 + 2H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag, in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren schwer löslich.

**Arsenigsäure-essigsäure-anhydrid, Arsentriacetat**  $C_6H_9O_6As = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3As$ . *B.* Man trägt fein pulverisiertes  $As_2O_3$  in heißes Essigsäureanhydrid ein, solange es noch gelöst wird, und fraktioniert das Reaktionsprodukt im Vakuum (PICHET, BON, *Bl.* [3] 33, 1141). — Nadeln (aus Benzol oder Kohlenstofftetrachlorid). *F.*:  $82^\circ$ . *Kp*<sub>33</sub>:  $165-170^\circ$ . Leicht löslich in Chloroform und Essigester, schwer in kaltem Benzol und Kohlenstofftetrachlorid, fast unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Zersetzt sich bei der Destillation unter normalem Druck. — Wird an feuchter Luft sehr rasch in Essigsäure und  $As_2O_3$  gespalten. Reagiert mit den Alkoholen bereits in der Kälte gleichzeitig nach den Gleichungen  $(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3As + 3R \cdot OH = (R \cdot O)_3As + 3CH_3 \cdot CO_2H$  und  $2(CH_3 \cdot CO \cdot O)_3As + 6R \cdot OH = As_2O_3 + 3H_2O + 6CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot R$ . Reagiert mit Glycerin unter Bildung von „Glycerin-rsenigsäuretriester“  $(C_3H_5O_3As)_x$  (*Bd.* I, S. 518), mit Phenol unter Bildung von Triphenylarsenit  $(C_6H_5 \cdot O)_3As$ . Setzt sich beim Schmelzen mit Benzoesäure in Essigsäure und Arsenigsäurebenzoesäureanhydrid um.

**Acetyl-kieselsäuretriäthylester**  $C_8H_{19}O_5Si = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$ . *B.* Aus Kieselsäuretetraäthylester und Essigsäureanhydrid bei  $180^\circ$  (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 47). — Flüssig. *Kp*:  $192-197^\circ$ ; *Kp*<sub>320</sub>:  $135-140^\circ$ .

**Kieselsäure-essigsäure-anhydrid, Siliciumtetraacetat**  $C_8H_{18}O_5Si = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_4Si$ . *B.* Durch Erhitzen von Siliciumtetrachlorid mit einem Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 174). — Krystallinische, sehr hygroskopische Masse. *F.*:  $110^\circ$ . *Kp*<sub>2-3</sub>:  $148^\circ$ . Zerfällt unter gewöhnlichem Druck bei  $160-170^\circ$  in  $(CH_3 \cdot CO)_2O$  und  $SiO_2$ . — Wasser zersetzt in Essigsäure und gelatinöse Kieselsäure. Alkohol zerlegt in Essigester und Kieselsäure, Ammoniakgas in Acetamid und Kieselsäure.

**Borsäure-essigsäure-anhydrid, Bortriacetat**  $C_6H_9O_6B = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3B$ . *B.* Durch Erwärmen von Borsäureanhydrid oder Borsäure mit Essigsäureanhydrid (3 Mol.-Gew.) auf  $60^\circ$  (PICHET, GELEZNOW, *B.* 36, 2219). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). *F.*:  $121^\circ$ . Nicht unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigester, löslich in Eisessig, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther, Äther. — Wird beim Liegen an der Luft, sowie durch Wasser zerlegt. Wird durch Alkohole und Phenole unter Bildung von neutralen Borsäureestern und freier Essigsäure zersetzt. Reagiert mit vielen Säuren in doppelter Umsetzung unter Bildung der gemischten Anhydride.

#### Halogenwasserstoff-Derivate der Essigsäure (Acetyl-haloide).

**Äthanoylfluorid, Essigsäurefluorid, Acetylfluorid**  $C_2H_3OF = CH_3 \cdot COF$ . *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf Silberfluorid, Arsenfluorür  $AsF_3$  oder Antimonfluorür  $SbF_3$  (MELANS, *C. r.* 114, 1020; *A. ch.* [7] 1, 406). — *Darst.* Man trägt in 15 Tle. stark gekühltes Acetylchlorid 10 Tle. Zinkfluorid allmählich ein, erwärmt die Mischung im zugeschmolzenen Rohr allmählich auf  $50^\circ$  und destilliert dann das Acetylfluorid ab (*M., C. r.* 114, 1022; *A. ch.* [7] 1, 411).

Man leitet trocknen Fluorwasserstoff in stark gekühltes Essigsäureanhydrid, läßt über Nacht stehen, fügt wenig Natriumjodid hinzu und destilliert (COLSON, *Bl.* [3] 17, 59; *A. ch.* [7] 12, 255). — Farbloses, an der Luft nicht rauchendes Gas, im Geruch an Acetylchlorid erinnernd (M.; C.), mit blauer Farbe brennend (M.). Verflüssigt sich bei 20° unter Atmosphärendruck (M., *A. ch.* [7] 1, 417) zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -60° (M., *A. ch.* [7] 1, 416).  $K_{p70}$ : 20,8° (C., *A. ch.* [7] 12, 255).  $D_4^{20}$ : 1,0369 (C.), 1,032 (M.);  $D_4^{15}$ : 1,002 (M.). Löslich in 20 Vol. Wasser unter Zersetzung (M.), wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig (M.). — Gibt mit Kalk Essigsäureanhydrid und Calciumfluorid (M.). Reagiert mit Wasser, Alkoholen und Acetaten wie Acetylchlorid, aber langsamer, mit Ammoniak und Anilin energischer (M.).

**Äthanoylchlorid, Essigsäurechlorid, Acetylchlorid**  $C_2H_5OCl = CH_3 \cdot COCl$ . *B.* Durch Einw. von Phosphortrichlorid auf Essigsäure (BÉCHAMP, *C. r.* 40, 946; 42, 226). Aus Phosphoroxychlorid und Essigsäure (KANONNIKOW, *B.* 7, 1650). Aus Eisessig und Phosphor-pentachlorid (RITTER, *A.* 95, 208). Aus Eisessig und HCl in Gegenwart von  $P_2O_5$  schon bei 0° (FRIEDEL, *Z.* 1869, 489; DEMOLE, *B.* 10, 1790). Aus Essigsäure und chloresulfonsaurem Natrium (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 146690; C. 1904 I, 65). Durch Einw. von Phosgen auf Essigsäure bei 110–120° (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 414). Durch Einw. von  $POCl_3$  auf Alkali-acetat (GERHARDT, *A. ch.* [3] 37, 294; *A.* 87, 68; GEUTHER, *A.* 123, 113). Aus Natrium-acetat durch chloresulfonsaures Natrium (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 146690; C. 1904 I, 65). Durch Einw. von Sulfurylchlorid (1 Mol.-Gew.) auf entwässertes Alkaliacetat (2 Mol.-Gew.) (Verein f. chem. Ind. Frankfurt, D. R. P. 63593; *Frdl.* 3, 8) oder Calciumacetat (WOHL, D. R. P. 151864; C. 1904 II, 69). Bei der Einw. von Chlor auf die aus Natriumacetat und schwefliger Säure entstehende Verbindung (Höchstler Farb- u., D. R. P. 210805; C. 1909 II, 79). Aus Natriumacetat durch Erwärmen mit p-Toluolsulfochlorid (Chem. Fabr. von HEYDEN, D. R. P. 123052; C. 1901 II, 518). Durch Einw. von Chlor auf Essigsäureanhydrid (GAL, *A. ch.* [3] 66, 188). Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf Essigsäureanhydrid (GAL, *A. ch.* [3] 66, 196). Durch Einw. von Phosphortrichlorid auf Essigsäureanhydrid in gelinder Wärme (BÉCHAMP, *C. r.* 40, 946). Aus Essigsäureanhydrid und Phosphor-pentachlorid (RITTER, *A.* 95, 208). — *Darst.* Zu 100 g Eisessig läßt man unter Kühlung mit kaltem Wasser 80 g Phosphortrichlorid fließen, erwärmt im 40–50° warmem Wasserbade, bis die Flüssigkeit sich in 2 Schichten getrennt und die HCl-Entwicklung nachgelassen hat, und destilliert dann das Acetylchlorid ab; Ausbeute 80–90 g (L. GATTERMANN, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 133; vgl. ASCHAN, *B.* 31, 2346).

Erstickend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit.  $K_p$ : 50,9° (KOIT.) (THORPE, *Soc.* 37, 188);  $K_{p70}$ : 51–52° (BRÜHL, *A.* 203, 11).  $D_4^{20}$ : 1,13773 (THORPE, *Soc.* 37, 188), 1,1358 (WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 222);  $D_4^{15}$ : 1,1051 (BRÜHL, *A.* 203, 11);  $D_4^{10}$ : 1,0982 (WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 212).  $n_D^{20}$ : 1,38736;  $n_D^{15}$ : 1,38976;  $n_D^{10}$ : 1,40002 (BRÜHL, *A.* 203, 11). Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 388; vgl. I. TRAUBE, *Ph. Ch.* 68, 293. Innere Reibung bei 0° und 25°: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 222. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 53, 602. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. Elektrisches Leitvermögen, Dielektrizitätskonstante: WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 138, 174; vgl. DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Ionisierungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 54, 165.

Acetylchlorid gibt bei der pyrogenen Zersetzung mittels des elektrischen Stromes Äthylen, HCl,  $CO_2$  und CO (JÖNST, LÖB, *Z. El. Ch.* 11, 941). Einw. von Zink: TOMMASI, QUESNEVILLE, *C. r.* 76, 496; *Bl.* [2] 19, 204. Chlor in Gegenwart von etwas Jod erzeugt Chloracetylchlorid (JAZUKOWITSCH, *Z.* 1866, 234). Phosphor-pentachlorid wirkt bei 190° leicht ein unter Bildung von Chloracetylchlorid (SAMOSADSKY, *Z.* 1870, 105). Trichloracetylchlorid und anderen Produkten (HÜBNER, *A.* 120, 330; vgl. FRIEDERICI, *B.* 11, 1971; MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 95), bei 200° unter Bildung von Hexachloräthan (HÜBNER, MÜLLER, *Z.* 1870, 328). Acetylchlorid setzt sich mit Wasser, in welchem es als solches nicht löslich ist, in heftiger Reaktion zu Essigsäure und Salzsäure unter Bildung einer klaren Lösung um (GERHARDT, *A. ch.* [3] 37, 297). Mit starkem wäßr. Ammoniak entsteht Acetamid (vgl. ASCHAN, *B.* 31, 2347). Mit Kaliumhydrosulfid entsteht Thiacetsäure, mit Kaliumsulfid Diacetyl-sulfid (JACQUEMIN, VOSSELMANN, *C. r.* 49, 371). Acetylchlorid gibt mit  $P_2S_5$  bei 90–100° im Rohr eine braune, zähe Masse, aber kein Thioacetylchlorid (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 66, 43). Liefert beim Erwärmen mit Natriumazid in Amyläther Methylisocyanat (SCHRÖTER, *B.* 42, 3357). Beim Erhitzen mit Calciumjodid entsteht Acetyljodid (SPINDLER, *A.* 231, 272). Durch Einw. von Bleinitrat entsteht Essigsäureanhydrid (LACHOWICZ, *B.* 17, 1283). Verbindet sich bei -10° mit  $AlCl_3$  zur Verbindung  $CH_3 \cdot COCl + AlCl_3$  (BOESEKEN, *R.* 20, 103); bei höherer Temperatur entsteht in Gegenwart von Chloroform die Verbindung  $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CCl_2 \cdot O \cdot AlCl_3$  (Syst. No. 287) (COMBES, *C. r.* 103, 814; *A. ch.* [6] 12, 204; GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 37, 109). Die Einw. von sublimiertem Eisenchlorid auf Acetylchlorid (in  $CS_2$  gelöst) führt zu

Dehydracetsäure (WEDEKIND, A. 323, 253). Einw. von Acetylchlorid auf wasserfreie Selen-säure: LAMB, Am. 30, 209.

Acetylchlorid reagiert auf Alkohole  $R \cdot OH$  unter Bildung von Essigsäureestern  $CH_3 \cdot CO \cdot OR$ . — Durch Einw. von Äthyl-mercaptan entsteht Thioessigsäure-äthylester (MICHLEB, A. 176, 181). — Acetylchlorid setzt sich mit Natriumacetat zu Essigsäureanhydrid, mit den Salzen höherer Fettsäuren  $NaO \cdot CO \cdot R$  zu gemischten Anhydriden  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot R$  um, die sich leicht in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und dem Anhydrid  $R \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot R$  verwandeln (vgl.: TASSINARI, B. 11, 2031; ROUSSET, Bl. [3] 13, 330; HENLE, A. 348, 19 Anm.). — Bei der Einw. auf polymerisierten Formaldehyd in Gegenwart von etwas  $ZnCl_2$  entsteht als Hauptprodukt Chlormethyl-acetat  $CH_2Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (vgl. DESCUDÉ, A. ch. [7] 29, 501). Einw. auf aliphatische Methylketone in Gegenwart von  $ZnCl_2$ : D., A. ch. [7] 29, 488. — Beim Sieden von Acetylchlorid mit Dialkyläthern für sich erfolgt keine Reaktion, wohl aber bei Zusatz von Zinkchlorid; es entstehen aus Diäthyläther Äthylchlorid und Essigsäure-äthylester, aus Methylamyläther  $CH_3Cl$ ,  $C_5H_{11}Cl$ , Methyl- und Amylacetat (DESCUDÉ, C. r. 132, 1129; A. ch. [7] 29, 497). — Acetylchlorid liefert mit der gleichmolekularen Menge Zinkdimethyl eine Verbindung, welche beim Zersetzen mit Wasser Aceton liefert (FREUND, A. 118, 12). Durch Behandlung von 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Zinkdimethyl und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht Trimethylcarbinol (BUTLEROW, Z. 1864, 385); mit Zinkdiäthyl entsteht analog Methyläthylcarbinol (BUTLEROW, Z. 1865, 614). — Acetylchlorid kondensiert sich mit Benzol bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid zu Acetophenon (FRIEDEL, CRAFTS, A. ch. [6] 1, 507). Liefert bei der Einw. auf Diphenylmethan in Schwefelkohlenstoff bei 0° in Gegenwart von  $AlCl_3$ , neben p-Aceto- und p,p'-Diaceto-diphenylmethan, unter Verdrängung von Benzyl durch Acetyl Acetophenon und Benzyl-p,p'-diaceto-diphenylmethan (?) (DUVAL, C. r. 146, 342; Bl. [4] 7, 789). — Mit Anilin liefert Acetylchlorid Acetanilid (GERHARDT, A. ch. [3] 37, 328). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Gemische zweier Amine entsteht, falls ein merkbarer Unterschied in der Basizität der beiden Amine vorhanden ist, hauptsächlich oder ausschließlich das Acetylderivat des negativeren Amins und das Hydrochlorid des positiveren (DAINS, Am. Soc. 28, 1183). Liefert bei der Einw. von starken tertiären Aminen Dehydracetsäure (WEDEKIND, A. 323, 247), so z. B. mit Triäthylamin in Benzol-Lösung (neben salzsaurem Triäthylamin) (WEDEKIND, A. 318, 100), desgleichen mit Pyridin oder Picolin (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, B. 19, 76). Mit Chinolin entsteht in ätherischer Lösung bei Ausschluß von Feuchtigkeit die Doppelverbindung  $C_9H_7N + C_2H_3OCl$ , jedoch kein Chinolin-hydrochlorid; dieses entsteht vielmehr neben Essigsäureanhydrid erst bei Zusatz einer Spur Wasser (ECKSTEIN, B. 39, 2136).

Verbindung  $6CH_3 \cdot COCl + MgBr_2$ . Nicht krystallinisch (MENSCHUTKIN, C. 1906 II, 1720; 1907 I, 1534; Z. a. Ch. 62, 46).

Verbindung  $CH_3 \cdot COCl + AlCl_3$ . B. Aus Acetylchlorid und  $AlCl_3$  in Gegenwart von  $CS_2$  bei  $-10^\circ$  (BOESEKEN, R. 20, 103). — Hellgelbe gummiartige Masse. Liefert bei 0° in  $CS_2$ -Lösung mit Benzol die Verbindung  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + AlCl_3$ .

Verbindung  $CH_3 \cdot COCl + TiCl_4$ . Gelbe Oktaeder, an der Luft rauchend. F: 25–30°. Löslich in Schwefelkohlenstoff. Zerfällt bei der Destillation in seine Bestandteile. Wird durch Wasser zersetzt (BERTRAND, Bl. [2] 33, 403).

Verbindung von Acetylchlorid mit Acrolein  $C_7H_{10}O_3Cl = CH_2 \cdot CH \cdot CHO + 2CH_3 \cdot CO \cdot Cl$ . B. Aus Acrolein und Acetylchlorid bei 100° (ARONSTEIN, A. Spl. 3, 193). — Kp: 140–145°.

Gemischtes Anhydrid von Orthoessigsäuredichlorid und Ameisensäure, Formyl-orthoessigsäuredichlorid, Ameisensäure-[α,α-dichlor-äthyl]-ester  $C_2H_2O_4Cl_2 = CH_2 \cdot CCl_2 \cdot O \cdot CHO$ . B. Bei der Einw. von trockenem Chlor auf Ameisensäureäthylester (MALAGUTI, A. 32, 39). — Flüssigkeit von aromatischem Geruch und bitterem Geschmack. D<sub>16</sub>: 1,261. Zersetzt sich beim Erhitzen. — Zerfällt bei der Einw. von wäBr. Kalilauge unter Bildung von Kaliumchlorid, ameisen-saurem und essigsäurem Kalium.

Äthanoylbromid, Essigsäurebromid, Acetylbromid  $C_2H_3OBr = CH_3 \cdot COBr$ . Darst. Man läßt zu einem Gemisch von 1 Tl. rotem Phosphor und 15 Tln. Eisessig 40 Tle. Brom tropfen, kocht 1 Stunde und destilliert dann ab (HANRIOT, A. ch. [5] 17, 83; vgl. GAL, C. r. 56, 1257; A. 129, 53). — Farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit (RITTER, A. 96, 208). Kp<sub>760</sub>: 76° (korr.) (COLLEY, B. 34, 3206). Elektrisches Leitvermögen, Dielektrizitätskonstante: WALDEN, Ph. Ch. 46, 139, 174. Ionisierungsvermögen: WALDEN, Ph. Ch. 54, 165. — Beim Erhitzen mit Brom entstehen je nach den Versuchsbedingungen Mono-, Di- und Tribromacetylbromid (GAL, C. r. 56, 1258; A. 129, 54; vgl. auch URECH, B. 13, 1688).

Äthanoyljodid, Essigsäurejodid, Acetyljodid  $C_2H_3OI = CH_3 \cdot COI$ . B. Aus wasserfreiem Kaliumacetat durch Destillation mit Jodphosphor (CAHOUS, C. r. 44, 1255; A. 104,

111). Aus Acetylchlorid und krystallisiertem Calciumjodid (SPINDLER, A. 231, 272). — *Darst.* Zu einem Gemisch von 60 Tln. Essigsäureanhydrid und 16 Tln. rotem Phosphor setzt man allmählich 152 Tle. Jod, erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbad, kocht nach Zusatz von etwas Phosphor einige Minuten und destilliert dann ab (THIELE, HAAKH, A. 369, 145; vgl. GUTHRIE, A. 103, 335). — Farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruch, bräunt sich bald durch Jodabscheidung; raucht stark an der Luft (G.; TH., H.). Kp: 108°; Kp<sub>760</sub>: 35,8° (TH., H.). D<sup>17</sup>: 1,98 (G.). Empfindlich gegen Feuchtigkeit (TH., H.), welche in Essigsäure und Jodwasserstoffsäure zerlegt (G.)

*Ammoniakderivate der Essigsäure.*

**Äthanamid, Essigsäureamid, Acetamid** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ON = CH<sub>3</sub>·CO·NH<sub>2</sub>. B. Durch Erhitzen von Ammoniumacetat (KÜNDIG, A. 105, 277) oder durch Erhitzen eines Gemisches von Natriumacetat und Ammoniumchlorid auf 240° (DUNLAP, *Am. Soc.* 24, 762; vgl. KELLER, *J. pr.* [2] 31, 364; VERLEY, *Bl.* [3] 9, 691). Durch Einw. von Acetylchlorid auf 28°/100iges, stark gekühltes, wäbr. Ammoniak (ASCHAN, B. 31, 2347). Bei Behandlung von Essigsäureanhydrid mit Ammoniak (GERHARDT, A. ch. [3] 37, 327). Man läßt eine in der Kälte hergestellte Mischung von Äthylacetat und konz. wäbr. Ammoniak längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen (J. K. PHELPS, M. A. PHELPS, C. 1906 I, 1261; vgl. DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, C. r. 25, 657; A. 64, 334). Durch Behandeln von Kaliumamid mit Essigsäureanhydrid, gelöst in Äther (BAUMERT, LANDOLT, A. 111, 9). Durch Einw. von Stickstoffsulfid auf Essigsäure oder Essigsäureanhydrid (FRANCIS, *Soc.* 87, 1837). Durch Erhitzen von Eisessig mit Rhodankalium (LETTS, B. 5, 669; vgl. A. W. HOFMANN, B. 15, 978 Anm.). Durch Zersetzung der Acetyliscyansäure CH<sub>3</sub>·CO·N:CO mit Wasser (SCHOLL, B. 23, 3514). Aus Acetaminoäthyläther durch Verseifung (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 5, 6). Beim Erhitzen von Acetonitril mit der äquivalenten Menge Wasser auf 180° (ENGLER, A. 149, 305). Beim Sättigen einer Lösung von Acetonitril in Eisessig oder Essigsäureanhydrid mit HCl entsteht das Hydrochlorid des Acetamids (COLSON, *Bl.* [3] 17, 57; C. r. 121, 1155). Acetamid entsteht auch bei der Oxydation von Acetaldehyd mit Ammoniumsulfat in Gegenwart von Kalk (PICKARD, CARTER, *Soc.* 79, 521).

*Darst.* Man löst in einem großen Kolben 1060 g grob gepulvertes Ammoniumsquecarbonat in 2000 g Eisessig und verschließt den Kolben mit einem Stopfen aus gebranntem Ton, welcher mit Sicherheitsröhre, Thermometer und Rückflußkühler, an den sich ein abwärts gerichteter Kühler anschließt, versehen ist. Der Rückflußkühler, an dem die Wassereintrittsröhre fehlt, wird zu <sup>2</sup>/<sub>3</sub> mit Eisessig als Kühlflüssigkeit gefüllt, und der Inhalt des Kolbens wird so lange erhitzt, bis nichts mehr übergeht. Man wechselt dann den Rückflußkühler gegen einen anderen, mit Anilin beschickten aus und setzt das Erhitzen fort, bis das Thermometer auf 220° gestiegen ist. Der Inhalt des Destillationskolbens besteht jetzt aus reinem, kaum gelb gefärbtem Acetamid. Ausbeute 91,7%. Die zwischen 140° und 222° übergehende Flüssigkeit ist nahezu reine Essigsäure und kann für eine neue Operation Verwendung finden (FRANÇOIS, C. 1906 I, 1089; vgl. SMIT, *Bl.* [2] 24, 539). — Man neutralisiert 75 g Eisessig bei 40–50° mit (ca. 100 g) fein gepulvertem Ammoniumcarbonat, erwärmt die Masse auf 80–90°, bis sie eben sauer reagiert und erhitzt sie dann im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden auf 220–230° (nicht höher!). Das Reaktionsgemisch wird destilliert. Fraktion 180–230° scheidet beim Abkühlen mit Eiswasser Acetamid ab, das durch nochmalige Destillation gereinigt wird (L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 143; vgl. A. W. HOFMANN, B. 15, 980). — Darstellung durch mehrtägiges Kochen von Eisessig mit Rhodanammonium: J. SCHULZE, *J. pr.* [2] 27, 514.

Befreiung von beigemengtem essigsäurem Ammonium durch Trocknen des Acetamids über Ätzkalk: MENSCHUTKIN, *Ж.* 17, 259

Trigonale (BODEWIG, Z. Kr. 5, 554; KAHRS, Z. Kr. 40, 476) Krystalle (aus Alkohol-Äther), in reinem Zustand geruchlos (BONZ, Ph. Ch. 2, 867). F: 82–83° (A. W. HOFMANN, B. 14, 2729), 81,5–82° (K., Z. Kr. 40, 476). Das geschmolzene Acetamid erstarrt bei 48,5° zu einer labilen rhombischen Modifikation; anfangs durchsichtig, werden die labilen Krystalle alsbald infolge innerer Umwandlung trübe und zerbrechlich (K.). — Kp: 222° (korr.) (KÜNDIG, A. 105, 278). — D: 1,12 (BÖDEKER, MENDIUS, J. 1860, 17), 1,159 (SCHRÖDER, B. 12, 562); D<sup>20</sup>: 0,9901 (EIJEMAN, R. 12, 172); D<sup>100</sup>: 0,983 (WALKER, JOHNSON, *Soc.* 87, 1598). — In Wasser und Alkohol leicht löslich, fast unlöslich in reinem Äther. Löslichkeit in Wasser und Alkohol und Dichte der gesättigten Lösungen bei verschiedenen Temperaturen: SPEYERS, C. 1902 II, 1239. Leicht löslich in Glycerin (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, C. 1905 II, 117). Löslichkeit von NaBr, NaI, KI und CaCl<sub>2</sub> in Acetamid: MENSCHUTKIN, C. 1909 I, 909. Leitvermögen der Lösungen von KCl, KI, KCN und HgCl<sub>2</sub> in Acetamid: WALKER, JOHNSON, *Soc.* 87, 1597. Geschmolzenes Acetamid löst Albumosen und Peptone, dagegen nicht Albumine (OSTROMYSSLENSKY, *J. pr.* [2] 76, 276). Molekulare Gefrierpunktsdepression: 36,3°

(BRUNI, TROVANELLI, R. A. L. [5] 13 II, 177; G. 34 II, 351). Verwendung als kryoskopisches Lösungsmittel: BRUNI, MANUELLI, Z. *El. Ch.* 10, 603; G. 35 I, 455. Ebullioskopisches Verhalten in Chloroform: MELDRUM, TURNER, Soc. 93, 888. — Molekulares Brechungsvermögen: ELJKMAN, R. 12, 172; KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 347. — Acetamid ist triboluminescent (TRAUTZ, Ph. Ch. 53, 51). — Oberflächenspannung: I. TRAUBE, B. 42, 2186. Viscosität der wäbr. und alkoh. Lösung: FAWSITT, Soc. 93, 1005; C. 1904 I, 873; Ph. Ch. 48, 585. — Molekulare Verbrennungswärme: 288,0 Cal. (BERTHELOT, FOGH, Bl. [3] 4, 229), 282,7 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 52, 60). — Dielektrizitätskonstante: WALDEN, Ph. Ch. 46, 146, 175. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN; DAVIDSON, Soc. 79, 410. Elektrische Leitfähigkeit in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, Am. 23, 292. Leitfähigkeit in Methylamin: FRANKLIN, GIBBS, Am. Soc. 29, 1389. Leitfähigkeit in flüssigen Halogenwasserstoffen: STEELE, Mc INTOSH, ARCHIBALD, Ph. Ch. 55, 156. Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 8, 335; C. r. 132, 823. — Acetamid reagiert neutral (vgl. HANTZSCH, VORGELEN, B. 34, 3147, 3156).

Acetamid gibt beim gelinden Erwärmen der Lösung in Glycerin reichlich Ammoniak ohne Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd; bei längerem Erhitzen etwas Acetonitril (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, C. 1905 II, 117). Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, C. r. 126, 784. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in langsamer Reaktion reines Kohlendioxyd ohne Beimengung von Stickstoff (OECHSNER DE CONINCK, C. r. 128, 504). Wird von konz. alkalischer Alkalihypochloritlösung unter Bildung von Stickstoff zersetzt (O. DE C., C. r. 126, 907). Reagiert mit absoluter Salpetersäure lebhaft unter Entwicklung von Stickoxydul (FRANCHIMONT, R. 2, 331); über diese Reaktion s. a. S. 178 Acetamid-nitrat. — Liefert bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 230° oder in Gegenwart von Kupfer bei 260–280° ein Gemisch von Äthyl- und Diäthylamin (SABATIER, MAILHE, A. ch. [8] 16, 107). Gibt bei der Reduktion mit Natrium in Amylalkohol Äthylalkohol und wenig Äthylamin (GUERBET, Bl. [3] 21, 778; SCHEUBLE, Löbl. M. 25, 1100). Liefert bei der Behandlung mit Natriumamalgam etwas Äthylalkohol; desgl. mit Kupfer-Zink, neben etwas Aldehyd (ESSNER, Bl. [2] 42, 98). — Chlor, in geschmolzenes Acetamid geleitet, erzeugt N-Chlor-acetamid  $CH_3 \cdot CO \cdot NHCl$  neben salzsaurem Acetamid (A. W. HOFMANN, B. 15, 410). Acetamid löst sich in Brom, wahrscheinlich unter Bildung eines unbeständigen Additionsproduktes (A. W. HOFMANN, B. 15, 408). Wendet man äquimolekulare Mengen Acetamid und Brom an und gibt Kalilauge oder verdünnte Natronlauge hinzu, so entsteht N-Brom-acetamid (A. W. H., B. 15, 408, 414); mit konz. Natronlauge wird hierbei das Natriumsalz des N-Bromacetamid-dibromids gebildet (A. W. H., B. 15, 414). Wendet man 1 Mol.-Gew. Brom und 2 Mol.-Gew. Acetamid an, so erhält man auf Zusatz von Kalilauge Methylacetylarnstoff  $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  (A. W. H., B. 14, 2725; 15, 408). — Acetamid liefert mit Phosphorperoxyd Acetonitril (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, A. 64, 334), desgleichen mit Phosphorpentasulfid (HENRY, A. 152, 149) und Phosphorpentachlorid (WALLACH, A. 184, 22). Auch durch Einw. von Thionylchlorid in Benzol entsteht Acetonitril (MICHAELIS, STEBERT, A. 274, 313). Beim Destillieren von Acetamid mit rauchender Schwefelsäure bildet sich Methandisulfonsäure (BUCKTON, A. W. HOFMANN, A. 100, 133). Bei der Destillation von Acetamid im HCl-Strom entstehen Diacetamid, salzsaures Acetamidin, Essigsäure und Salmiak (STRECKER, A. 103, 326; FRANCHIMONT, R. 2, 344). — Durch Säuren und durch Alkalien wird Acetamid leicht zu Essigsäure und Ammoniak hydrolysiert. Zeitlicher Verlauf der Hydrolyse des Acetamids durch wäbr. Säuren: OSTWALD, J. pr. [2] 27, 1; CROCKER, Soc. 91, 593; vgl. auch ACREE. NÖRDLINGER, Am. 38, 489. Die Hydrolyse durch Alkali verläuft dimolekular (CROCKER, LOWE, Soc. 91, 952). Hydrolyse durch Enzyme: GONNERMANN, C. 1902 I, 909; SCHWARZSCHILD, B. Ph. P. 4, 158; GHIBATA, B. Ph. P. 5, 391. — Beim Einleiten von Nitrosylchlorid in eine auf  $-10^\circ$  abgekühlte Lösung von Acetamid in Chloroform fällt salzsaures Acetamid aus; bleibt aber Acetamid mit flüssigem Nitrosylchlorid stehen, so werden Essigsäure, Salzsäure und Stickstoff gebildet (TILDEN, FORSTER, Soc. 67, 489). Durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf Acetamid entsteht Acethydroxamsäure (C. HOFFMANN, B. 22, 2855; FRANCESCONI, BASTIANINI, G. 34 I, 431).

Beim Erhitzen von Acetamid mit Alkoholen  $R \cdot OH$  entstehen die Essigsäureester  $CH_3 \cdot CO \cdot OR$  unter Abspaltung von Ammoniak, daneben die essigsauren Salze der Amine  $R \cdot NH_2$  (BONZ, Ph. Ch. 2, 883; vgl. auch BAUBIGNY, C. r. 95, 646). Beim Erhitzen von Acetamid mit Natriumäthylat auf  $170-200^\circ$  entsteht Äthylamin (SEIFERT, B. 18, 1357). Natriumacetamid reagiert mit organischen Halogenverbindungen nicht glatt unter Bildung von N-substituierten Acetamiden, wohl aber mit alkylschwefelsauren Salzen (TITTERLEY, Soc. 79, 392, 401). Durch Erhitzen von Acetamid mit Aldehyden  $R \cdot CHO$  (eventuell unter Zusatz von Pyridin) entstehen Alkyliden-bis-acetamide  $R \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (vgl. REICH, M. 25, 933, 936). Polyoxymethylen liefert bei gelinder Wärme N-Methylol-acetamid  $CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$  (KALLE & Co., D. R. P. 146610; C. 1905 II, 1751); bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur entsteht Methylol-bis-acetamid  $CH_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (K. & Co., D. R. P. 164611; C. 1905 II, 1751). Beim Erhitzen von Acetamid mit Chloraceton auf  $115^\circ$  entsteht  $\alpha, \gamma$ -Di-

methyloxazol  $\begin{array}{c} \text{CH} \cdots \text{O} \\ \vdots \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdots \text{N} : \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  (SCHUFTAN, B. 28, 3071; ÖSTERREICH, B. 30, 2255). Einw. von Natriumacetamid auf organische Ester: TITHERLEY, Soc. 81, 1520. Beim Erhitzen von Acetamid mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat entsteht viel Acetonitril neben sehr wenig Diacetamid (FRANCHIMONT, R. 2, 344). Natriumacetamid gibt mit Acetylchlorid Diacetamid (TITHERLEY, Soc. 79, 396). Natriumacetamid und N-Brom-acetamid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NHBr}$  geben bei ihrer Einw. aufeinander kein Hydrazinderivat, sondern Methylacetylharnstoff (T., Soc. 79, 398). — Acetamid liefert beim Erhitzen mit Benzoesäure auf  $260^\circ$  im geschlossenen Rohr in partieller Umsetzung Benzamid (BIEHRINGER, BORSUM, B. 39, 3351). Reagiert mit Benzoylchlorid und Pyridin unter Bildung von Dibenzamid, Benzoesäureanhydrid, Benzonitril, Benzoesäure, Tribenzamid; Natrium-acetamid und Benzoesäureanhydrid reagieren in Pyridin- wie in Benzollösung unter Bildung von Dibenzamid und Benzoesäure (TITHERLEY, Soc. 85, 1684). Beim Eintragen von Acetamid in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäurediäthylester scheiden sich Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$  aus (MICHAEL, J. pr. [2] 35, 457). Phosgen bildet mit Acetamid bei  $50^\circ$  neben Acetylchlorid und Acetonitril Diacetylharnstoff (E. SCHMIDT, J. pr. [2] 5, 63). Auch aus Acetylisocyansäure und Acetamid bildet sich Diacetylharnstoff (SCHOLL, B. 23, 3515).

Acetamid unterhält Pilzvegetation (CZAPEK, B. Ph. P. 2, 568; vgl. LUTZ, C. r. 140, 665). — Acetamid verläßt den Organismus unverändert (SCHULZEN, NENCKI, Z. B. 8, 124; E. SALKOWSKI, H. 1, 38).

*Metallderivate des Acetamids.* Natriumacetamid  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{ON} = \text{NaNH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  oder  $\text{NaO} \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Abdampfen der Lösung von Acetamid in absolutem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (BLACHER, B. 28, 433). Durch Kochen von 20 g Natriumamid mit 30 g Acetamid in Benzol (TITHERLEY, Soc. 71, 467) oder durch Zusammenwirken äquimolekularer Mengen dieser Stoffe in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, STAFFORD, Am. 28, 103). Aus metallischem Natrium und Acetamid in flüssigem Ammoniak (F., Str.). Sternförmige Aggregate kleiner weißer Tafeln. Schmilzt bei ca.  $300\text{--}350^\circ$  (T.). Leicht löslich in absolutem Alkohol (unter Zersetzung), wenig in Benzol (T.). Eine alkoh. Lösung von Natriumacetamid gibt bei Gegenwart von überschüssigem Acetamid mit Silbernitrat einen unbeständigen weißen Niederschlag, welcher beim Stehen orange gelb wird und sich dann unter Schwärzung zersetzt (T., Soc. 79, 409). Reaktionen des Natriumacetamids s. a. unter Acetamid. — Kaliumacetamid  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{ON}$ . B. Aus Kaliumamid und Acetamid in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, STAFFORD, Am. 28, 91). Farblose Krystalle, sehr leicht löslich in flüssigem Ammoniak. — Über Silberacetamid s. STRECKER, A. 103, 324; TITHERLEY, Soc. 79, 409. — Magnesiumacetamid-Ammoniak  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{ON})_2 + 4\text{NH}_3$ . B. Aus metallischem Magnesium und Acetamid in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, STAFFORD, Am. 28, 91). Körnige Krystalle. Absorbiert an der Luft Wasser unter Bildung einer zähen Masse. — Zinkacetamid  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{ON})_2$ . B. Bei Einw. von Zinkdiäthyl auf Acetamid (FRANKLAND, J. 1857, 419). Amorphes Pulver. Gibt mit Wasser Acetamid. — Quecksilberacetamid  $\text{Hg}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Zur Konstitution s. LEY, KISSEL, B. 32, 1358; L., SCHÄFER, B. 35, 1309. B. Durch Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in eine wäbr. Acetamidlösung (STRECKER, A. 103, 324; MARKOWNIKOW, J. 1863, 325). Darst. Man trägt in 60 g geschmolzenes Acetamid 80 g gelbes  $\text{HgO}$  ein, erhitzt langsam auf  $180^\circ$ , löst in 400 g Wasser und dampft das Filtrat ein (SCHÖLLER, SCHRAUTH, B. 42, 784). Sechseckige Prismen aus Alkohol (M.). F: ca.  $195^\circ$  (M.). Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (Str.). Elektrische Leitfähigkeit: LEY, KISSEL, B. 32, 1358; vgl. HANTZSCH, A. 206, 92. Reagiert in wäbr. Lösung schwach alkalisch (LEY, KISSEL). Aus der wäbr. Lösung fällt Natronlauge nicht Quecksilberoxyd, KI erst allmählich  $\text{HgI}_2$  (LEY, KISSEL). Schwefelwasserstoff fällt aus der wäbr. Lösung kein Schwefelquecksilber (MARKOWNIKOW, J. 1863, 326), wohl aber aus der alkoholischen (OFFENHEIM, PFAFF, B. 7, 625). Die wäbr. Lösung wird durch Zusatz vieler Salze nach einiger Zeit dickflüssig und erstarrt dann bei genügender Konzentration zu einer klaren Gallerte (KIESERITZKY, Ph. Ch. 28, 422). Quecksilberacetamid liefert mit Salmiaklösung unter Rückbildung von Acetamid das Chlorid der MILLON'schen Base:  $2\text{Hg}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{HgCl} + 4\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ; analog erhält man mit Ammoniumnitrat ihr Nitrat und mit Ammoniak die Base selbst (FÜRTH, M. 23, 1155). Mercuronitrat gibt mit Quecksilberacetamid einen anfangs weißen, später gelblichgrün werdenden Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{NO}_3$  (FÜRTH, M. 23, 1159). Quecksilberacetamid liefert mit einer wäbr. Lösung von Hydroxylamin Acetamid, Stickstoff, salpetrige Säure und Quecksilber, mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin daneben noch Quecksilberchlorür (FORSTER, Soc. 73, 783). Bei der Einw. von Quecksilberacetamid auf  $\beta$ -Phenyl-hydroxylamin entstehen Nitrosobenzol und Azoxybenzol (FORSTER, Soc. 73, 786). Quecksilberacetamid und Hydrazin liefern Acetamid, Stickstoff und Quecksilber (FORSTER, Soc. 73, 788). Mit Hydrazobenzol entstehen Acetamid, Quecksilber und Azo-

benzol (FORSTER, *Soc.* 73, 793). Bei der Reaktion zwischen Quecksilberacetamid und Methylmalonsäuredimethylester in Gegenwart von Soda entsteht  $\alpha$ -Hydroxymercuripropionsäureanhydrid  $\left( \begin{array}{c} CH_3 \cdot CH - CO \\ | \\ Hg - O \end{array} \right)_x$  (s. bei  $\alpha$ -Hydroxymercuripropionsäure Syst. No. 446) (SCHÖLLER,

SCHRAUTH, *B.* 42, 784). —  $Hg(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2 + I_2$ . *B.* Beim Reiben von in Äther vertheiltem Quecksilberacetamid mit Jod (TAFEL, ENOCH, *B.* 23, 1553). Rote Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser und in Benzol, ziemlich reichlich löslich in heißem Wasser, leicht in warmem Alkohol. — Platoacetamid, Platinblau  $Pt(C_2H_4ON)_2 + H_2O$ . *B.* Aus Platinchlorür-bis-acetonitril  $PtCl_2 + 2CH_3 \cdot CN$  in Wasser durch Einw. von Silbersulfat, Natriumacetat oder Thalliosulfat (K. A. HOFMANN, BUGGE, *B.* 41, 312). Tiefblaue Krystalle mit roten Reflexen (aus schwefelsäurehaltigem Methylalkohol durch Äther).

*Verbindungen von Acetamid mit Mineralsäuren*  $(CH_3 \cdot CO \cdot NH_2)_2 + HCl$ . *B.* Durch mehrwöchiges Stehenlassen der Verbindung  $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + HCl$  (s. u.) über NaOH (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1896). Man leitet Chlorwasserstoff unter Kühlung in eine ätherisch-alkoholische Lösung von Acetamid (STRECKER, *A.* 103, 322). Speerförmige Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (St.). Zerfällt beim Erhitzen in Triacetodiamid (S. 181), Acetamidin-hydrochlorid, Essigsäure, Acetylchlorid und Salmiak (STRECKER, *A.* 103, 325). —  $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + HCl$ . *B.* Man sättigt Acetamid mit HCl-Gas (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1896). Man sättigt ein Gemenge von Acetonitril und Eisessig mit Chlorwasserstoff (COLSON, *Bl.* [3] 17, 57; vgl. auch P., K., *B.* 10, 1896; HENLE, SCHUPP, *B.* 38, 1370). Hydrolyse: WOOD, *Soc.* 83, 576. —  $(CH_3 \cdot CO \cdot NH_2)_2 + HBr$ . *B.* In eine Lösung von Acetamid in gleichen Volumen absol. Alkohol und Äther wird unter Eiskühlung HBr eingeleitet (WERNER, *B.* 36, 154; vgl. TOPIN, *A. ch.* [7] 5, 109). Weiße Nadeln. *F.*: 139,5° (T.), 138° (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* 35, 249). —  $(CH_3 \cdot CO \cdot NH_2)_2 + HI$ . *B.* Die Lösung von Acetamid in 1 Vol. Alkohol + 2 Vol. Äther wird unter Eiskühlung mit Jodwasserstoff gesättigt und dann mit dem 5-fachen Vol. Äther vermischt (WERNER, *B.* 36, 154). Kleine Nadeln. —  $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + HNO_3$ . *B.* Durch Behandlung von Acetamid in Chloroformlösung mit Salpetersäure (D: 1,48) (FRANCHIMONT, *R.* 2, 340). Sehr sauer reagierende, zerfließliche Krystalle. *F.*: 98°. Schwer löslich in Äther, löslich in  $CHCl_3$ . Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Stickoxydul, Kohlendioxyd, Essigsäure und Salpetersäure; versetzt man das Nitrat mit höchst konz. Salpetersäure, so erfolgt die Zersetzung glatt nach der Gleichung:  $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + HNO_3 = N_2O + H_2O + CH_3 \cdot CO \cdot OH$  (*F.*, *R.* 2, 95, 340).

*Verbindungen von Acetamid mit Metallsalzen.*  $2CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + NaBr$ . *B.* Aus den Komponenten beim Kochen in alkoh. Lösung (TITHERLEY, *Soc.* 79, 413). Weiße Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 144–145° (Tl.); zersetzt sich bei 135–136° (MENSCHUTKIN, *C.* 1909 I, 910). Löslich in Wasser (Tl.). —  $2CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + NaI$ . Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 110° (TITHERLEY, *Soc.* 79, 413); zersetzt sich bei 125° (MENSCHUTKIN, *C.* 1909 I, 910). Sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfließlich (Tl.). —  $6CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + KI$ . Krystalle (aus Methylalkohol). *F.*: 54° (WALKER, JOHNSON, *Soc.* 87, 1600). —  $2CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + CuCl_2$ . Grüne Warzen (ANDRÉ, *C. r.* 102, 115). —  $6CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + MgBr_2$ . *B.* Durch Zusammenschmelzen der Komponenten (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 II, 1719; 1907 I, 1534; *Z. a. Ch.* 61, 106). Sternartig verwachsene Tafeln. *F.*: 169°. Löslich in Alkohol. Verdrängung des Acetamids in der Doppelverbindung durch andere organische Körper: M., *C.* 1908 I, 1039; *Z. a. Ch.* 62, 47. —  $2CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + MgBr_2$ . Glasartige Masse. *F.*: ca. 160° (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 II, 1719; 1907 I, 1534; *Z. a. Ch.* 61, 108). —  $6CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + MgI_2$ . *F.*: 177° (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 II, 1719; 1907 I, 1534; *Z. a. Ch.* 61, 108). —  $6CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + CaCl_2$ . Hygroskopische Krystalle. *F.*: 64° (MENSCHUTKIN, *C.* 1909 I, 909). —  $4CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + CaCl_2$ . Prismen. *F.*: 71–72° (KUSNEZOW, *C.* 1909 II, 681). —  $3CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + CaCl_2$ . Hygroskopische Nadeln. Zersetzt sich bei 186° (MENSCHUTKIN, *C.* 1909 I, 909). —  $2CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + CdCl_2$ . Feine Krystalle (ANDRÉ, *C. r.* 102, 116). —  $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + HgCl_2$ . *F.*: 125° (ANDRÉ, *C. r.* 102, 116). —  $3CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + 2SbCl_5$ . Krystallinische Krusten (aus Chloroform), sehr wenig luftbeständig (ROSENHEIM, STELLMANN, *B.* 34, 3380). —  $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + CoCl_2 + H_2O$ . Blauer Niederschlag. *F.*: ca. 62° (ANDRÉ, *C. r.* 102, 117). —  $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + NiCl_2 + H_2O$ . Grüner, krystallinischer Niederschlag (A., *C. r.* 102, 117). —  $(CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + HCl) + PtCl_4$ . Orangegelbe mikroskopische Krystalle. *F.*: 225° (Zers.) (TOPIN, *A. ch.* [7] 5, 111). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

**N-Oxymethyl-acetamid, Methylol-acetamid**  $C_2H_5O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Acetamid und Polyoxymethylen bei 120–150° (KALLE & Co., D. R. P. 164610; *C.* 1905 II, 1751). Beim Erwärmen von 10 g Acetamid, 12,34 g Formaldehydlösung (41,2°/ig) und 1 g Pottasche (EINHORN, LADISCH, *A.* 343, 265). — Krystallinische Masse, sehr hygroskopisch. *F.*: ca. 50–52° (E., L.). Nicht destillierbar (K. & Co.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, ziemlich in Glycerin, fast unlöslich in Äther (FUCHS, *C.* 1905 II, 1280). — Reagiert mit TOLLENSscher Silberlösung bei Zimmertemperatur erst nach einiger

Zeit. Spaltet in fester Form und in wäbr. Lösung sehr leicht Formaldehyd ab (F.). Kondensiert sich mit p-Nitrophenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu N·N'-Diacetyl-nitroxy-xylylendiamin  $C_8H_8(OH)(NO_2)(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (E., L.). Besitzt starke bakterizide und desinfizierende Eigenschaften (F.). Kommt in Form einer farblosen sirupartigen Flüssigkeit (D: 1,24—1,26) unter dem Namen „Formicin“ in den Handel (F.).

**Methylen-bis-acetamid, Diacetyl-methylen-diamin**  $C_6H_{10}O_2N_2 = CH_2(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Bei mehrstündigem Schütteln einer wäbr. Lösung von Formaldehyd mit Acetamid und einigen Tropfen Salzsäure (PULVERMACHER, B. 25, 310). Aus Acetamid und Polyoxymethylen bei längerem Erhitzen (KALLE & Co.; D. R. P. 164611; C. 1905 II, 1751). Entsteht neben Acetonitril und Formaldehyd bei langsamem Erhitzen von trockenem Quecksilberacetamid mit Trithioformaldehyd auf 195° (P.). — Vierseitige Säulen (aus Alkohol). F: 196°. Kp: 288°. Überaus löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Chloroform, Ligroin und Benzol, unlöslich in Äther (P.). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Essigsäure, Formaldehyd und  $NH_3$  (P.). Liefert mit Phosphorpentasulfid Methylen-bis-thioacetamid (P.). —  $C_6H_{10}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$ . Große sechseitige Krystalle, überaus löslich in Wasser und Alkohol (P.).

**Äthyliden-bis-acetamid**  $C_6H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von Acetaldehyd mit Acetamid im zugeschmolzenen Rohr (TAWILDAROW, B. 5, 477). — Prismatische Krystalle. F: 169°. Zersetzt sich teilweise bei der Destillation. Wird durch Säuren gespalten.

**N-[α-Oxy-β,β-trichlor-äthyl]-acetamid, Chloral-acetamid**  $C_4H_5O_2NCl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Acetamid und wasserfreiem Chloral (JACOBSEN, A. 157, 245). Aus Chloralammoniak und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, B. 10, 168). — Tafeln (aus Wasser). F: 156° (SCH.). Löst sich reichlich in heißem Wasser, schwer in kaltem, ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Äther (SCH.). Zerfällt beim Destillieren in seine Komponenten (WALLACH, B. 5, 255). — Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 120° entsteht die Acetylverbindung  $CCl_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  (SCH.).

Verbindung  $C_{14}H_{15}O_5N_4Cl_3$ . B. Entsteht neben Chlorkalium, Blausäure und Kaliumacetat bei der Einw. von Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von Chloralacetamid (R. SCHIFF, SPECIALE, G. 9, 340). — F: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in warmem Wasser. — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Gibt die Jodoformreaktion.

**O-Acetylderivat des Chloral-acetamids**  $C_6H_5O_3NCl_3 = CCl_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von trimolekularem oder von dimolekularem Chloralimid mit Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, G. 21 I, 495). Aus Chloralacetamid und Acetylchlorid (SCH., B. 10, 169). — Prismen. F: 117—118°. Unlöslich in Eiswasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther. — Zerfällt mit warmem Wasser in Essigsäure und Chloralacetamid.

**Trichloräthyliden-bis-acetamid**  $C_6H_5O_3N_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von Chloral mit Acetonitril:  $CCl_3 \cdot CHO + 2CH_3 \cdot CN + H_2O = C_6H_5O_3N_2Cl_3$  (HÜBNER, SCHREIBER, Z. 1871, 712; B. 6, 110; HEPP, B. 10, 1651). — Nadeln aus Eisessig (HÜ., SCH.). Sublimiert beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen (HE.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (HÜ., SCH.).

**Trichloräthyliden-acetamid, N-Acetyl-chloralimid**  $C_4H_4ONCl_3 = CCl_3 \cdot CH:N \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Chloralacetamid durch Einw. eines Säurechlorids oder -anhydrids bei Gegenwart von Alkalilösung (MOSCHELES, B. 24, 1803). — Krystalle. F: 207°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, unlöslich in Wasser. Physiologisch wirkungslos, passiert den Tierkörper zum Teil unverändert.

**[α-Oxy-β-chlor-β,β-dibrom-äthyl]-acetamid**  $C_4H_6O_2NClBr_2 = CClBr_2 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Chlordibrom-acetaldehyd und Acetamid (JACOBSEN, NEUMEISTER, B. 15, 601). — Blätter (aus Alkohol). F: 158°.

**[α-Oxy-β,β,β-tribrom-äthyl]-acetamid, Bromal-acetamid**  $C_4H_5O_2NBr_3 = CBr_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Bromal mit Acetamid (R. SCHIFF, TASSINARI, B. 10, 1786). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**Propyliden-bis-acetamid**  $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Propionaldehyd und Acetamid in Gegenwart von Pyridin bei 170—180° (A. REICH, M. 25, 938). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 188°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Phenol, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol. — Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Propionaldehyd, Essigsäure und Ammoniak gespalten.

**Butyrolchloral-acetamid**  $C_8H_{13}O_3NCl_2 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Butyrolchloralhydrat mit 1 Mol.-Gew. Acetamid auf dem Wasserbad (FRÄUNDLER, C. r. 143, 684; Bl. [4] 1, 203, 204; vgl. PINNER, A. 179, 40; R. SCHIFF,

**TASSINARI**, *B.* 10, 1785; **R. SCH.**, *B.* 25, 1690; **TARUGI**, *G.* 24 I, 230). — Blättchen (aus Alkohol). F: 208–210° (Zers.) (F.). Siedet im Vakuum unter teilweiser Zersetzung (F.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Aceton (F.). — Geht beim Sättigen der siedenden alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff in den Äthyläther  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  über (F.).

**Äthyläther des Butyrylchloral-acetamids**  $C_8H_{14}O_2NCl_2 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Sättigen der siedenden alkoholischen Lösung des Butyrylchloral-acetamids mit Chlorwasserstoff (**FREUNDLER**, *C. r.* 143, 684; *Bl.* [4] 1, 205). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 86°.  $K_{P_{15-16}}$ : 163–164°. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol. — Liefert bei der Hydrolyse mittels verdünnter Schwefelsäure Butyrylchloral, Alkohol, Essigsäure und Ammoniak.

**Isobutyliden-bis-acetamid**  $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Isobutyraldehyd und Acetamid in Gegenwart von Pyridin im geschlossenen Rohr bei 180° (**M. REICH**, *M.* 25, 967). — Nadeln (aus Alkohol). F: 216° (Zers.). Sublimiert unter gewöhnlichem Druck bei 214°, unter 20 mm Druck bei 111–112°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Phenol, Bromoform, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol. — Gibt mit Kalilauge oder verdünnter Schwefelsäure Isobutyraldehyd, Essigsäure und Ammoniak.

**Hexyliden-bis-acetamid**  $C_{10}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Capronaldehyd und Acetamid in Gegenwart von Pyridin im geschlossenen Rohr bei 180–185° (**M. REICH**, *M.* 25, 970). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Phenol, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Benzol. — Wird durch verdünnte Schwefelsäure in Capronaldehyd, Essigsäure und Ammoniak gespalten.

**Acetaminomethylen-acetylaceton**  $C_8H_{11}O_3N = (CH_3 \cdot CO)_2C : CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  [bzw.  $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH : N \cdot CO \cdot CH_3$ ]. *B.* Aus Äthoxymethylenacetylaceton und Acetamid bei 150–160° (**CLAISEN**, *A.* 297, 66). — Farblose Nadeln (aus wenig heißem Essigester). F: 62°. Leicht löslich in heißem Wasser und verdünnter, kalter Natronlauge, in dieser Lösung rasch sich zersetzend.

**1-Erythrose-bis-acetamid**  $C_8H_{16}O_6N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. **WOHL**, *B.* 26, 737. *B.* Aus 1-Tetraacetyl-arabonsäurenitril in Alkohol bei längerem Stehen mit ammoniakalischer Silberoxydlösung (**WOHL**, *B.* 32, 3669). — Krystalle (aus Wasser) von schwach süßem Geschmack. F: 210° (Zers.). In Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol und Äther unlöslich.  $[\alpha]_D$ : –7,9° (in Wasser; c = 2,5). — Sehr verdünnte Schwefelsäure spaltet 1-Erythrose ab.

**1-Threose-bis-acetamid** (zur Bezeichnung vgl. **RUFF**, *B.* 34, 1364)  $C_8H_{16}O_6N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Man dampft eine Lösung von Tetraacetyl-l-xylonsäurenitril in der 12-fachen Menge Ammoniakflüssigkeit auf dem Wasserbade zur Sirupkonsistenz ein (**MAQUENNE**, *C. r.* 130, 1403; *A. ch.* [7] 24, 404). — Farblose, nicht zerfließliche Prismen. F: 166°. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Geht durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Threose über.

**Methyltetrose-bis-acetamid**  $C_9H_{18}O_6N_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Tetracetyl-rhamnonsäurenitril und ammoniakalischer Silberoxydlösung (**E. FISCHER**, *B.* 29, 1381). — Prismen (aus Wasser) von süßem Geschmack. F: 201–205 (korr.) (Zers.). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, ziemlich schwer in heißem, absolutem Alkohol. — Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Acetamid und Methyltetrose.

**d-Arabinose-bis-acetamid**  $C_9H_{18}O_6N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von Silberoxyd (dargestellt aus 20 g  $AgNO_3$ ) in 200 ccm 30%igem Ammoniak mit einer Lösung von 40 g Pentaacetyl-d-glykonsäurenitril in 100 ccm Alkohol (**WOHL**, *B.* 26, 736); man verjagt nach 2 Tagen das Ammoniak im warmen Luftstrom, verdünnt den Rückstand mit Wasser, entsilbert das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, dampft ein und fällt durch absoluten Alkohol. — Nadelchen. F: 187°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in etwa 25 Tln. heißem und 100 Tln. kaltem Alkohol von 90%, unlöslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.  $[\alpha]_D^{20}$ : –9,5° (in Wasser; p = 10,03).

**d-Lyxose-bis-acetamid**  $C_9H_{18}O_6N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Pentaacetyl-galaktonsäurenitril mit ammoniakalischer Silberoxydlösung (**WOHL**, *List*, *B.* 30, 3104). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 222–226°.

**Formyl-acetamid**  $C_3H_5O_2N = CHO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus salzsaurem Formimino-äthyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (**PINXER**, *B.* 16, 1653). — Prismen (aus Äther). F: 70°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

**Tris-acetyl-amino-methan, Methenyl-tris-acetamid**  $C_7H_{13}O_4N_4 = CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . *B.* Beim Kochen von salzsaurem Formamidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (**PINXER**, *B.* 16, 1660; 17, 172; Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 95). —

Spießige Prismen. Verflüchtigt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich in heißem Wasser.

**Diacetamid**  $C_6H_7O_2N = (CH_3 \cdot CO)_2NH$ . *B.* Aus 3 Mol.-Gew. Acetamid und 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid in Benzol bei 3-stündigem Kochen (TITHERLEY, *Soc.* 79, 411). Aus Natriumacetamid und Acetylchlorid in Benzol (TITHERLEY, *Soc.* 79, 396). Durch Kochen von Acetamid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FRANCHIMONT, *R.* 2, 344). Beim Zersetzen von Triacetodiamid  $C_6H_{11}O_3N_2$  (s. u.) mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung, neben salzsaurem Acetamid (STRECKER, *A.* 103, 327). Durch Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäure auf 200° (GAUTIER, *C. r.* 67, 1256). Beim Kochen von Methylacetylarnstoff mit Essigsäureanhydrid (A. W. HOFMANN, *B.* 14, 2731). — *Darst.* Man kocht 600 g Acetamid mit 1250 g Essigsäureanhydrid  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Kühler, destilliert darauf alles unterhalb 125° Übergehende ab und setzt die Destillation im Vakuum fort. Man löst die bei 108–109° unter 10 mm siedende Fraktion in Äther und leitet in die Lösung Chlorwasserstoff ein. Das Filtrat vom Niederschlag (Acetamid-hydrochlorid) dampft man zur Trockne, übergießt den Trockenrückstand mit sehr wenig Wasser und verdampft die Lösung mit  $BaCO_3$  zur Trockne. Aus dem Rückstand extrahiert man das Diacetamid mit Äther (HENTSCHEL, *B.* 23, 2395). — Nadeln aus Äther (H.E.) oder Benzol-Petroläther (T.), luftbeständig. *F:* 78° (H.E.). *Kp:* 222,5° bis 223,5°; *Kp<sub>10</sub>:* 108–108,5° (H.E.). In Wasser sehr leicht löslich, in Äther und Ligroin weit leichter als Acetamid. — Beim Erhitzen auf 250° entstehen Acetonitril, Essigsäure und Acetamid (H.E.). Verbindet sich nicht mit Säuren; beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Diacetamid entsteht deshalb kein Niederschlag (Unterschied und Trennung von Acetamid (St.; H.E.). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, Alkalien oder Säuren in Essigsäure, Acetamid und  $NH_3$  (H.E.). Erwärmt sich stark beim Übergießen mit Natronlauge (Unterschied von Acetamid) (Ho.). Entwickelt mit Salpetersäure (*D:* 1,52) viel Stickoxydul (FRANCHIMONT, *R.* 2, 348). Bei der Destillation der Natriumverbindung mit äthylschwefelsaurem Kalium entstehen Essigsäureäthylester und Acetamid (TITHERLEY, *Soc.* 81, 1524). Die Natriumverbindung gibt mit Methyljodid bei 120° Methyl-diacetamid (H.E., *R.* 23, 2401). —  $NaC_6H_7O_2N$ . *B.* Aus Diacetamid in ätherischer Lösung mit Natrium (H.E., *B.* 23, 2400). Zerfließliches Pulver.

Verbindung von Diacetamid mit Acetamid, „Triacetodiamid“  $C_6H_{11}O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO)_2NH + CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Acetamid im Chlorwasserstoffstrom (STRECKER, *A.* 103, 327). Beim Erhitzen von Propionitril mit überschüssiger Essigsäure auf 200°:  $2C_2H_5 \cdot CN + 3CH_3 \cdot CO_2H + H_2O = C_6H_{11}O_3N_2 + 2C_2H_5 \cdot CO_2H$  (GAUTIER, *C. r.* 67, 1257). — Nadeln. *Kp:* 212–217° (G.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Kochen mit Ätzkali in Essigsäure und Ammoniak (St.; G.). Leitet man in die ätherische Lösung Chlorwasserstoff ein, so wird salzsaures Acetamid gefällt und Diacetamid bleibt in Lösung (St.; G.).

**Triacetamid**  $C_6H_9O_3N = (CH_3 \cdot CO)_3N$ . *B.* Durch Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäureanhydrid auf 200° (WICHELHAUS, *B.* 3, 847). — Kleine Nadeln (aus Äther). *F:* 78° bis 79°. Reagiert neutral. Verbindet sich nicht mit Silberoxyd. — Zerfällt leicht in Essigsäure und Ammoniak.

**N-Chlor-acetamid, Acet-chloramid**  $C_2H_5ONCl = CH_3 \cdot CO \cdot NHCl$ . Konstitution: HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* 35, 228, 249. *B.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Acetamid (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 410). Beim Übergießen von Acetbromamid mit Salzsäure (Ho.). — *Darst.:* HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* 35, 252. — *F:* 110°. Löslich in Äther. Leitfähigkeit der freien Verbindung und ihrer Salze: H.A., D. — Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure in Acetamid und Chlor (Ho.).

**N-Brom-acetamid, Acet-bromamid**  $C_2H_5ONBr = CH_3 \cdot CO \cdot NHBr$ . Konstitution: HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* 35, 228, 249. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches äquimolekularer Mengen von Acetamid und Brom mit Kalilauge (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 408; vgl. FRANÇOIS, *C. r.* 148, 173; C. 1909 I, 909). Aus Quecksilberacetamid und Brom in der Kälte (SELIWANOW, *B.* 26, 424). — *Darst.* Man löst 10 g Acetamid in 27 g Brom und setzt unter Eiskühlung tropfenweise Kalilauge (1 : 1) hinzu, bis die rote Farbe in hellgelb umgeschlagen ist; nach mehrstündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, im Vakuum getrocknet und mit Benzol extrahiert (BEHREND, SCHREIBER, *A.* 318, 373). — Rechtwinklige Tafeln mit  $H_2O$  (aus wasserhaltigem Äther). Schmilzt unter Abgabe von Wasser zwischen 70° und 80°, wasserfrei bei 108° (Ho.). Leicht löslich in kaltem Äther, löslich in warmem Wasser (Ho.). Leitfähigkeit der freien Verbindung und ihrer Salze: HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* 35, 249. — Liefert mit Brom und Kalilauge Acetdibromamid (Ho.); Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Brom, etwas unterbromiger Säure, Acetamid, Methylamin und Methylacetylarnstoff (Ho.). Setzt sich mit Salzsäure zu Brom und Acetchloramid um (Ho.). Löst sich in konz. Natronlauge unter Bildung der Natriumverbindung  $NaC_2H_5ONBr$ . Kocht man die alkalische Lösung, so entstehen in heftiger

**Reaktion Alkalibromid, Alkalicarbonat und Methylamin:**  $CH_3 \cdot CO \cdot NHBr + H_2O = HBr + CO_2 + CH_3 \cdot NH_2$  (Ho.). Liefert mit Silbercarbonat Kohlendioxyd und Methylisocyanat (Ho.). Gibt mit Ammoniak in Äther ein sehr unbeständiges Ammonsalz (H.A., D., B. 35, 253), während wäbr. Ammoniak Acetamid neben Ammoniumbromid und Stickstoff liefert (Ho.). Liefert beim Kochen mit Natriummethylat NaBr und Methylcarbamidsäuremethylester (LENGFELD, STIGLITZ, *Am.* 16, 372). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Acetbromamid und Acetamid mit Natronlauge entsteht Methylacetylharnstoff (Ho.). Gibt mit  $\beta$ -Amino-crotonsäureester in Äther Bromamino-crotonsäureester (BEHREND, SCHREIBER, A. 318, 374). Mit Anilin bilden sich Acetamid und Tribromanilin, mit Phenol Acetamid und Tribromphenol (Ho.). —  $NaC_2H_3ONBr$ . Konstitution: HANTZSCH, DOLLFUS, B. 35, 228, 249. *Darst.* Man löst 2,3 g Natrium in 40 g absol. Alkohol, kühlt die Lösung auf  $-15^\circ$  ab, setzt eine Lösung von 14 g N-Bromacetamid in Chloroform hinzu und fällt mit stark gekühltem Äther aus (MAUGUIN, *C. r.* 149, 790; vgl. A. W. HOFMANN, B. 15, 411). Weißes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol. Zersetzt sich an trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, explodiert erst bei  $80-100^\circ$ . Die wäbr. Lösung ist wenig beständig. Zersetzt sich spontan allmählich in NaBr und Methylisocyanat, ebenso in Gegenwart von Äther oder absolutem Alkohol; im letzteren Falle bildet das entstehende Methylisocyanat mit dem Alkohol sofort Methylurethan (MAUGUIN). —  $NaC_2H_3ONBr + Br_2 + H_2O$ . B. Durch Versetzen eines Gemisches aus (1 Mol.-Gew.) Acetamid und (2 Mol.-Gew.) Brom mit konz. Natronlauge (A. W. HOFMANN, B. 15, 415). Anscheinend rektanguläre Platten. Zerfällt beim Lösen in Wasser in NaBr und Acetdibromamid.

**N-Dibrom-acetamid, Acetdibromamid**  $C_2H_3ONBr_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NBr_2$ . B. Man versetzt eine verdünnte Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetbromamid mit 1 Mol.-Gew. Brom und sättigt mit Kaliumhydroxyd (A. W. HOFMANN, B. 15, 413). Aus 1 Mol.-Gew. Acetamid, 2 Mol.-Gew. Brom und 2 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in verdünnter Lösung (A. W. H., B. 15, 416). — Goldgelbe Nadeln oder Blättchen. F:  $100^\circ$ . Verflüchtigt sich bei höherer Temperatur, unter teilweiser Zersetzung. Löslich in warmem Wasser, Alkohol und Äther. — Spaltet beim Kochen mit Wasser  $HBrO$  und Acetbromamid, später Acetamid ab (H.; vgl. SELIWANOW, B. 26, 424). Setzt sich mit Salzsäure in Brom und Acetchloramid, resp. Acetamid, um (H.), mit Acetamid zu Acetbromamid (H.). Wird von überschüssiger Kalilauge in Stickstoff, essigsäures und unterbromigsaures Salz zerlegt (H.).

**N-Jod-acetamid, Acet-jodamid**  $C_2H_3ONI = CH_3 \cdot CO \cdot NHI$ . B. Aus Quecksilberacetamid und Jod (gelöst in Essigester) (SELIWANOW, B. 26, 987). — Nadeln. — Wasser scheidet sofort Jod aus. Fällt aus angesäuerter Jodkaliumlösung 2 At.-Gew. Jod.

**Acetamidbromid,  $\alpha,\alpha$ -Dibromäthyl-amin**  $C_2H_5NBr_2 = CH_3 \cdot CBr_2 \cdot NH_2$ . B. Aus Acetonitril und HBr (ENGLER, A. 149, 306). — Krystalle. F:  $47-50^\circ$ . Sublimierbar. — Zerfällt mit Wasser in Essigsäure,  $NH_4Br$  und HBr.

**Acetamidjodid,  $\alpha,\alpha$ -Dijodäthyl-amin**  $C_2H_5NI_2 = CH_3 \cdot CI_2 \cdot NH_2$ . B. Aus Acetonitril und HI (BILTZ, B. 25, 2542). — Blättchen.

**Acetiminoäthyläther**  $C_4H_9ON = CH_3 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Sättigen einer Mischung äquimolekularer Mengen von Acetonitril und Alkohol, die mit  $\frac{1}{3}$  Volum Äther verdünnt ist, bei  $0^\circ$  mit Chlorwasserstoff (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 27; B. 16, 1654). — *Darst.*: REITTER, HESS, B. 40, 3022. — Flüssig. Kp:  $92-95^\circ$  (P.).  $D_4^{20}$ : 0,8729 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 388).  $n_D^{20}$ : 1,40122;  $n_D^{25}$ : 1,40348;  $n_D^{30}$ : 1,41326 (B.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verdünnter Schwefelsäure Acetaldehyd, als Hauptprodukte aber Essigester und Ammoniak; bei Gegenwart von Phenylhydrazin entsteht dagegen Äthyliden-phenylhydrazin zu  $40\%$  der Theorie (HENLE, B. 35, 3042). Mit Wasser zersetzt sich das Hydrochlorid zu Essigsäureäthylester und Salmiak (P.). Acetiminoäther liefert in ätherischer Lösung mit Schwefelwasserstoff Thioessigsäureäthylester, bei längerem Stehen Thioacetamid (MATSUI, C. 1909 II, 423). Das Hydrochlorid gibt mit alkoholischem Ammoniak Acetamidin-hydrochlorid (P., Die Imidoäther, S. 107). Bei der Einw. von Alkohol auf das Hydrochlorid entsteht Orthoessigsäuretriäthylester (REITTER, HESS, B. 40, 3024). Mit Ketonen reagiert das Hydrochlorid in Äthylalkohol unter Bildung der Diäthylacetale der angewandten Ketone (CLAISEN, B. 31, 1010; REITTER, HESS, B. 40, 3020). Aus Phenylhydrazin und salzsaurem Acetiminoäther entsteht Äthenyl-diphenylhydrazin  $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  (VOSWINCKEL, B. 36, 2483), bei längerer Einw. Äthenyl-phenylhydrazidin  $CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$  (PINNER, B. 17, 2003). —  $C_4H_9ON + HCl$ . Farnkrautartig zusammengewachsene Blätter. Zersetzt sich unter Aufschäumen bei  $98-100^\circ$  (P., B. 16, 1654).

**Acetimino- $\beta$ -chloräthyl-äther**  $C_4H_9ONCl = CH_3 \cdot C(NH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlung in ein Gemenge aus gleichen Teilen Acetonitril und  $\beta$ -Chloräthylalkohol (GABRIEL, NEUMANN, B. 25, 2387). — Öl. — Beim Erwärmen mit Wasser entstehen Essigsäure- $\beta$ -chloräthylester und  $\mu$ -Methyl-oxazolin  $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow N \cdot CH_2 \\ \searrow O \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$ .

**Äthannitril, Acetonitril, Methylcyanid**  $C_2H_5N = CH_3 \cdot CN$ . V. Im rohen Steinkohlenteerbenzol (VINCENT, DELACHANAL, Bl. [2] 33, 405). Im Schwelwasser der Braunkohlendestillation (ROSENTHAL, Z. Ang. 14, 665). — B. Beim Erhitzen von Essigsäure mit Phospham auf 150–200° (VIDAL, D. R. P. 101391; C. 1899 I, 960). Beim Übergießen von Stickstoffmagnesium mit Essigsäureanhydrid (EMMERLING, B. 29, 1635). Bei der Destillation von Bleiacetat mit Rhodanblei, neben anderen Produkten (FRANKUCH, J. pr. [2] 6, 116). Beim Behandeln von Ammoniumacetat mit Phosphorsäureanhydrid (DUMAS, C. r. 25, 383; A. 64, 332). Bei langsamer Destillation von Acetamid, am besten unter Zusatz von etwas Eisessig (DEMARÇAY, Bl. [2] 33, 456); durch mehrtägiges Kochen von Acetamid mit Eisessig am Rückflußkühler (DEMARÇAY). Durch Einw. von Phosphorsäureanhydrid (BUCKTON, A. W. HOFMANN, A. 100, 131), von Phosphorpentachlorid (WALLACH, B. 8, 304; A. 184, 21) oder von Phosphorpentasulfid (HENRY, A. 152, 149) auf Acetamid. Aus Acetamid durch Einw. von Thionylchlorid  $SOCl_2$  (MICHAELIS, A. 274, 313) oder von Toluolsulfochlorid (WOLKOW, B. 4, 290). Durch Destillation von trockenem Acetamid mit der äquivalenten Menge gebrannten Kalks (NORTON, TSCHERNIAK, Bl. [2] 30, 104). Durch Erhitzen von Natrium-acetylcyanamid, neben cyansaurem Natrium (MERTENS, J. pr. [2] 17, 12). Aus Blausäure und Diazomethan (v. PECHMANN, B. 28, 857), neben Methylcarbylamin (PERATONER, PALAZZO, R. A. L. [5] 16 II, 436, 510; G. 38 I, 107). Bei der Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, C. r. 25, 474; A. 64, 333; FRANKLAND, KOLBE, A. 65, 297) oder beim Erhitzen dieser Ausgangsmaterialien in konz. wäßr. Lösung, neben Methylcarbylamin (AUGER, C. r. 145, 1288). Durch Umsetzung von Cyankalium mit Methyljodid in wäßr. Methylalkohol (HENRY, C. r. 104, 1181) oder in konz. wäßr. Lösung (AUGER, C. r. 145, 1289). Beim Schütteln von Cyankalium in konz. wäßr. Lösung mit Dimethylsulfat bei 0°, neben Methylcarbylamin (KAUFLEDER, POMERANTZ, M. 22, 494; vgl.: WALDEN, B. 40, 3215, 4301; AUGER, C. r. 145, 1288). Beim Erhitzen von Cyanessigsäure auf 165°, neben Kohlendioxyd (VAN'T HOFF, B. 7, 1382). Beim Erhitzen von Dimethyläthylphenylammoniumcyanid (E. v. MEYER, C. 1909 II, 1801).

Bei der trocknen Destillation von Lysidinhydrochlorid  $CH_3 \cdot N \begin{smallmatrix} \nearrow CH_2 \cdot N \\ \searrow CH_2 \cdot NH \end{smallmatrix} \Rightarrow C \cdot CH_3 + HCl$  (LADENBURG, B. 28, 3069). Bei der Selbstzersetzung von Äthylchloramin  $C_2H_5 \cdot NCl_2$  (KÖHLER, B. 12, 1870). Bei der Oxydation von Äthylamin mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, B. 35, 4294).

**Darst.** Man fügt zu 65 g Cyankalium und 50–60 g Wasser in 3 Portionen unter Schütteln und Kühlung mit Eiswasser 126 g Dimethylsulfat und destilliert das gebildete Acetonitril aus kochendem Wasserbade ab; zur rückständigen Salzlösung gibt man vorsichtig weitere 65 g Cyankalium, indem man durch Erwärmen oder Abkühlen das erneut einsetzenden Destillationsvorgang reguliert (WALDEN, B. 40, 3215). — Man destilliert ein Gemisch von 15 g Phosphorsäureanhydrid und 10 g trockenem Acetamid, bei Benutzung von Glasgefäßen unter fortwährendem Bewegen derselben und Anwendung der leuchtenden Flamme. Das Destillat wird mit seinem halben Volum Wasser versetzt und mit Pottasche gesättigt; die (obere) Schicht des Acetonitrils wird über etwas Phosphorsäureanhydrid rektifiziert (L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 146). — Im großen kann man Acetonitril aus dem Vorlauf des Rohbenzols gewinnen. Es ist in ihm mit Alkohol gemengt, von dem man es durch Behandeln mit viel Calciumchlorid und schließliche Rektifikation über Phosphorsäureanhydrid befreit (VINCENT, DELACHANAL, Bl. [2] 33, 405).

**Flüssigkeit** von ätherischem Geruch. Brennt mit leuchtender Flamme, die pfirsichblutfarben gesäumt ist (BUCKTON, A. W. HOFMANN, A. 100, 132). Erstarrt im Kältegemisch. F:  $-41^\circ$  (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 173),  $-44^\circ$  bis  $-45^\circ$  (HENRY, C. 1907 I, 1312),  $-44,4^\circ$  (korr.) (v. SCHNEIDER, Ph. Ch. 22, 234). —  $Kp_{760}$ :  $82,5^\circ$  (HENRY, J. 1887, 653; vgl. C. 1907 I, 1312);  $Kp_{800}$ :  $81,6^\circ$  (VINCENT, DELACHANAL, Bl. [2] 33, 408),  $81,54^\circ$  (LUGININ, C. r. 128, 366);  $Kp_{767,5}$ :  $81,2-81,4^\circ$  (R. SCHIFF, B. 19, 567);  $Kp_{718}$ :  $79,6^\circ$  (GUYE, MALLET, C. 1902 I, 1314);  $Kp_{717,5}$ :  $79,98^\circ$  (TER-GAZARIAN, C. 1906 II, 105). —  $D_0$ : 0,8052 (VINCENT, DELACHANAL, Bl. [2] 33, 408);  $D_4$ : 0,8036 (WALDEN, Ph. Ch. 65, 136; vgl. W., Ph. Ch. 55, 225);  $D_{15}^{20}$ : 0,7906 (ELJEMAN, R. 12, 172);  $D_{15}^{25}$ : 0,7891 (VINCENT, DELACHANAL, Bl. [2] 33, 408);  $D_{15}^{25}$ : 0,7863 (BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214);  $D_{15}^{25}$ : 0,7828 (B., Ph. Ch. 16, 214);  $D_{15}^{25}$ : 0,7784 (TER-GAZARIAN,

C. 1906 II, 105);  $D_4^{25}$ : 0,7770;  $D_4^{20}$ : 0,7498 (W., *Ph. Ch.* 65, 136);  $D_4^{25}$ : 0,7157 (R. SCHIFF, *B.* 19, 567). Ausdehnungskoeffizient: HENRY, C. 1907 I, 1312; WALDEN, *Ph. Ch.* 65, 136. Dichte der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes bis zum kritischen Punkt: TER-GAZARIAN, C. 1906 II, 105. — Acetonitril ist mit Wasser mischbar (DUMAS, C. r. 25, 383); es wird aus der wäßr. Lösung durch Salze abgeschieden. Spez. Gew. und Siedepunkt der Gemische von Acetonitril mit Methylalkohol und mit Äthylalkohol: VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* [2] 33, 405. Acetonitril besitzt ein erhebliches Lösungsvermögen für Salze, z. B. Alkalihaloide, Silbernitrit (s.: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 683; 58, 493; SCHOLL, STEINKOPF, *B.* 39, 4393 Anm. 2). Diese Lösungen leiten den elektrischen Strom gut; s. über das Ionisierungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 54, 182; DUTOIT, *Z. El. Ch.* 12, 642. Kryoskopisches Verhalten des Acetonitrils in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 65, 49. Molekulare Siedepunkterhöhung K: 13,0 (WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 291; vgl. KAHLENBERG, C. 1902 I, 1040; BRUNI, SALA, *G.* 34 II, 481. — Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361; WALDEN, *Ph. Ch.* 59, 394.  $n_D^{25}$ : 1,34427;  $n_D^{20}$ : 1,34596;  $n_D^{15}$ : 1,35004;  $n_D^{10}$ : 1,35333 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214;  $n_D^{15}$ : 1,34553;  $n_D^{10}$ : 1,35123 (EIJKMAN, *R.* 12, 172);  $n_D^{25}$ : 1,34423 (HENRY, C. 1907 I, 1312);  $n_D^{20}$ : 1,3417 (GUYE, MALLET, C. 1902 I, 1314);  $n_D^{15}$ : 1,34181 (WALDEN, *Ph. Ch.* 59, 394). — Oberflächenspannung und Binnendruck: DUTOIT, FRIDERICH, C. r. 130, 328; RENARD, GUYE, C. 1907 I, 1478; I. TRAUBE, *B.* 42, 2186; WALDEN, *Ph. Ch.* 65, 136; 66, 395. Zähigkeit: GUYE, MALLET, C. 1902 I, 1315; WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 225. — Molekulare Verbrennungswärme für dampfförmiges Acetonitril bei konstantem Druck: 312,14 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 343), für flüssiges Acetonitril 304,0 Cal. (LEMOULT, C. r. 148, 1804), 291,6 Cal. (BERTHELOT, PETIT, A. ch. [6] 18, 112). Verdampfungswärme: LUGININ, C. 1900 I, 451; KAHLENBERG, C. 1901 II, 83. Spezifische Wärme: LUGININ, C. 1900 I, 451; KAHLENBERG, C. 1901 II, 83; WALDEN, *Ph. Ch.* 58, 488. Kritische Konstanten: GUYE, MALLET, C. r. 134, 170; C. 1902 I, 1315; TER-GAZARIAN, C. 1906 II, 105. — Elektrisches Leitvermögen, Dielektrizitätskonstante: WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 149, 177; SCHLUNDT, C. 1901 I, 1135. Leitfähigkeit in verdünnten Halogenwasserstoffen: STEELE, MCINTOSH, ARCHIBALD, *Ph. Ch.* 55, 156. Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 8, 323.

Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, C. r.

126, 785. Acetonitril liefert bei der Einw. von Natrium Kyanmethin  $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow N \cdot C(CH_3) \\ \searrow N \cdot C(NH_2) \end{smallmatrix} CH$  (Syst. No. 3565), neben Natriumcyanid (BAYER, *B.* 2, 319) und Methan (KELLER, *J. pr.* [2] 31, 365). Beim Eintragen von Natrium in die ätherische Lösung von Acetonitril entsteht Diacetonitril  $CH_3 \cdot C(NH) \cdot CH_2 \cdot CN$  (HOLTZWART, *J. pr.* [2] 39, 230). Gibt bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure Äthylamin (MENDIUS, A. 121, 142), desgl. bei der Reduktion mit Wasserstoff und kolloidalem Palladium in schwach salzsaurer Lösung (SKITA, *B.* 42, 1636). Liefert bei der Reduktion durch überschüssigen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° ein Gemisch von Ammoniak, Äthyl-, Diäthyl- und Triäthylamin, in dem das Diäthylamin vorherrscht (SABATIER, SENDERENS, C. r. 140, 484). Gibt in neutraler Lösung mit dem Magnesium-Kupferpaar oder DEVARDA'scher Legierung Acetaldehyd, Äthylamin und Ammoniak (BRUNNER, RAPIN, C. 1908 II, 677). Gibt beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge Wasser auf 180° Acetamid (ENGLER, A. 149, 305). Addiert 1 Mol. Chlorwasserstoff (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 174). Mit Chlorwasserstoff entsteht bei Gegenwart von 1 Mol. Wasser Acetamid-hydrochlorid (PINNER, KLEIN, B. 10, 1896); dieses bildet sich auch beim Sättigen einer Lösung von Acetonitril in Eisessig, Essigsäureanhydrid, Acetaldehyd oder Aceton mit Chlorwasserstoff (COLSON, *Bl.* [3] 17, 57; C. r. 121, 1155; A. ch. [7] 12, 250; HENLE, SCHUPP, *B.* 38, 1370). Acetonitril verbindet sich leicht mit trockenem Bromwasserstoff zu Acetamidbromid  $CH_3 \cdot CBr \cdot NH_2$  (GAUTIER, A. 142, 291; ENGLER, A. 149, 306), mit Jodwasserstoff zu Acetamidjodid (BILTZ, *B.* 25, 2542); s. a. unter Additionsprodukten des Acetonitrils. Vereinigt sich mit Schwefelwasserstoff zu Thioacetamid (BERNTSEN, A. 192, 46; vgl. JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 66, 30). Rauchende Schwefelsäure erzeugt Acetylacetamidin-N-sulfonsäure  $CH_3 \cdot C(N \cdot SO_3H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  (EITNER, *B.* 26, 2835). Acetonitril vereinigt sich mit Hydroxylamin zu Äthenyl-amidoxim  $CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH_2$  (NORDMANN, *B.* 17, 2746). Verbindet sich mit Hydrazin bei 150° zu N-Amino-dimethyltriazol  $H_2N \cdot N \begin{smallmatrix} \nearrow C(CH_3) \\ \searrow C(CH_3) \end{smallmatrix} = N$  (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] 50, 255; 52, 272; vgl. BÜLOW, *B.* 39, 2618; STOLLÉ, Privat-Mitteilung; DARAPSKY, Arbeiten aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg [Heidelberg 1907], S. LX). Wird sowohl durch Alkalien wie durch wäßr. Salz- oder Schwefelsäure in der Wärme in Essigsäure und Ammoniak gespalten („verseift“) (DUMAS, C. r. 25, 384; vgl. FRANKLAND, KOLBE, A. 65, 298; HENRY, C. r. 104, 1278); durch 3-stdg. Erhitzen mit Normalkalilauge (1 Mol.-Gew.) auf 100° werden bereits mehr als 90% des Nitrils verseift (E. FISCHER, *B.* 31, 3276). — Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf ein äquimolekulares Gemisch von Acetonitril und Äthylalkohol entsteht salzsaure Acetiminäthyläther (PINNER, *B.* 16, 1654). Acetonitril liefert mit Thiophenol bei Gegenwart von Chlor-

wasserstoff Acetiminothiophenyläther  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (AUTENRIETH, BRÜNING, *B.* 36, 3466). Beim Erhitzen mit Eisessig auf  $250^\circ$  entsteht Diacetamid (GAUTIER, *C. r.* 67, 1256; *A. ch.* [4] 17, 178; COLBY, DODGE, *Am.* 13, 1); beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Triacetamid (WICHELHAUS, *B.* 3, 847). Acetonitril setzt sich mit Benzoesäure bei  $280^\circ$  zu Benzonitril und Essigsäure um (COLBY, DODGE, *Am.* 13, 2). Über Einw. von Benzoylchlorid + Natrium auf Acetonitril vgl. SEIDEL, *J. pr.* [2] 58, 129. Beim Eintragen von festem Natriumäthylat in eine Mischung von Acetonitril, Oxaläther und absol. Äther entsteht das Natriumsalz des Cyanbrenztraubensäureäthylesters  $\text{NC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] 47, 376). Physiologische Wirkung: FIGUET, *C. r.* 130, 942. Umwandlung im Tierkörper: LANG, *C.* 1894 II, 796.

Acetonitril kann als Denaturierungsmittel für Alkohol dienen (CARI-MANTRAND, *Bl.* [3] 29, 765).

**Additionsprodukte des Acetonitrils.**  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + 3\text{HBr}$ . Krystalle. Sehr schwer löslich in Äther (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 176). —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + 2\text{HBr} = \text{Acetamid-bromid}$ , s. S. 182. —  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + 3\text{HI}$ . Krystallinisch (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 177). —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + 2\text{HI} = \text{Acetamid-jodid}$ , s. S. 182. —  $3\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + 2\text{SO}_3$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Versetzt man die konz. wäBr. Lösung der Verbindung mit Alkohol und Äther, so scheidet sich  $3\text{CH}_3 \cdot \text{CN} + 2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  in Flocken aus (EITNER, *B.* 26, 2834). —  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Krystallinischer Niederschlag (RABAUT, *Bl.* [3] 19, 786). —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{CuCl}_2 + \text{LiCl}$ . Sehr veränderlich (CAMBI, *G.* 39 I, 365). —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{AuCl}_3$  (HENKE, *A.* 106, 282). —  $4\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{MgBr}_2$ . Sehr hygroskopisch (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 II, 1720; 1907 I, 1534; *Z. a. Ch.* 61, 112). Verdrängung des Acetonitrils in der Doppelverbindung durch andere organische Körper: M., *C.* 1908 I, 1039; *Z. a. Ch.* 62, 47. —  $3\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{MgBr}_2$ . Krystalle, sehr hygroskopisch. F: ca.  $132^\circ$  (M., *C.* 1906 II, 1720; 1907 I, 1534; *Z. a. Ch.* 61, 112). —  $6\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{MgI}_2$ . Farblose, sternartig gruppierte Nadeln (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 II, 1720; 1907 I, 1534; *Z. a. Ch.* 61, 110). Löslichkeit in Acetonitril: M. —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + 2\text{Hg}(\text{CN})_2$ . Wenig beständige Blättchen (HESSE, *A.* 110, 202). —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{BF}_3$ . Krystalle, an der Luft rauchend. F:  $120^\circ$ . Löslich in Äther und absolutem Alkohol (PATEIN, *C. r.* 113, 85). —  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{AlCl}_3$ . B. Durch Eintragen von  $\text{AlCl}_3$  in Acetonitril (PERRIER, *Bl.* [3] 13, 1031). Krystalle. F:  $50-55^\circ$ . Unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{AlCl}_3$ . B. Bei 2-stdg. Kochen von  $\text{AlCl}_3$  mit einer Lösung von Acetonitril in Schwefelkohlenstoff (PERRIER, *Bl.* [3] 13, 1032). F:  $104-105^\circ$ . Sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + 2\text{AlCl}_3$ . B. Durch Eintragen von  $\text{AlCl}_3$  in gekühltes Acetonitril (GENVRESSE, *Bl.* [2] 49, 342). Beim Erhitzen von  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{AlCl}_3$  oder von  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{AlCl}_3$  (PERRIER, *Bl.* [3] 13, 1032). Krystalle. F:  $145-149^\circ$ . Destillierbar unter nur geringer Zersetzung (P.). —  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{SiBr}_4$ . B. Aus Acetonitril und  $\text{SiBr}_4$  (REYNOLDS, *Soc.* 95, 513). Krystallinische Masse, an der Luft rauchend. Zerfällt beim Erhitzen in die Komponenten. —  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{TiCl}_4$ . Sublimierbare Krystalle (HENKE, *A.* 106, 281). —  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{SnCl}_4$ . Krystallinisch (HENKE, *A.* 106, 281). —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{SbCl}_5$ . Sublimierbare Krystalle (HENKE, *A.* 106, 281). —  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{PtCl}_2$ . B. Aus 2 g Kaliumplatinchlorid in 40 ccm Wasser und 3 ccm Acetonitril (K. A. HOFMANN, BUGGE, *B.* 40, 1776). Gelbe Prismen. Langsam in heißem Wasser löslich. Liefert durch Einw. von Silbernitrat, Silbersulfat, Natriumacetat oder Thalliosulfat in Wasser Platoacetamid  $\text{Pt}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$  (H., B., *B.* 41, 312).

**Äthan-amidin, Acetamidin, Äthenylamidin**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{NH}_2$ . B. Hinterbleibt als Hydrochlorid beim Erhitzen von Acetamid im Chlorwasserstoffstrom im Rückstand, während Acetylchlorid, Essigsäure, salzsaures Acetamid und „Triacetodiamid“ (s. S. 181) überdestillieren (STRECKER, *A.* 103, 328). Bei 4–5-tägigem Stehen von salzsaurem Acetiminäthyläther mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 107). — Die Lösung der Base, aus dem Sulfat mit Baryt freigemacht, reagiert stark alkalisch. Acetamidin zerfällt schon bei gelindem Erwärmen der wäBr. Lösung in Ammoniak und Essigsäure (STRECKER). Salzsaures Acetamidin wird durch Blausäure nicht verändert (PILOTY, VOGEL, *B.* 36, 1285). Es liefert beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid 6-Acetylamino-2,4-dimethyl-pyrimidin (Acetyl-kyanmethin)  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}_3$  (Syst. No. 3565) und Anhydro-diacetylacetamidin  $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_3$  (S. 186) (PINNER, *B.* 17, 174; 22, 1600). Mit Natriumformylessigester kondensiert es sich zu 6-Oxy-2-methyl-pyrimidin  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N}-\text{CH} \\ \text{NH}-\text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH}$  (Syst. No. 3565) (GABRIEL, *B.* 37, 3639). Beim Stehen mit Oxalessigsäureäthylester und Natronlauge entsteht 6-Oxy-2-methyl-pyrimidin-4-carbonsäure (PINNER, *B.* 25, 1423).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 + \text{HCl}$ . Prismen (aus Alkohol), etwas zerfließlich. F:  $166-167^\circ$  (PINNER, Die Imidoäther). Sehr leicht löslich in Alkohol. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 + \text{HNO}_2$ . B. Aus dem Hydro-

chlorid mit Silbernitrit (LOSSEN, A. 265, 166). F:  $148^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $2C_2H_5N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Prismen. In Wasser löslich (P.).

**Anhydro-diacetylacetamidin**  $C_6H_8ON_2$ . B. Bei  $1\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen von Acetamidinhydrochlorid mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, neben 6-Acetylamino-2,4-dimethylpyrimidin; man gießt die erhaltene Lösung in verdünnte Natronlauge, filtriert nach 24 Stunden ab und behandelt den Niederschlag mit heißem Wasser. Hierbei bleibt das Anhydro-diacetylacetamidin ungelöst und wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert (PINNER, B. 17, 174). — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei  $253^\circ$  zu einem dunklen Öl. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem und sehr leicht in verdünnten Säuren. Liefert ein leicht lösliches Platindoppelsalz.

**N-Acetyl-acetamidin-N'-sulfonsäure**  $C_4H_8O_4N_2S = CH_3 \cdot C(:N \cdot SO_3H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man tropft 5 Tle. rauchende Schwefelsäure (mit 28%  $SO_3$ ) in 6 Tle., mit Eis und Kochsalz gekühltes Acetonitril; man läßt 12–24 Stunden im Kältegemisch stehen, löst das Produkt in möglichst wenig eiskaltem Wasser, filtriert, fällt das Filtrat mit Alkohol und Äther und trocknet den Niederschlag über Phosphorsäureanhydrid (EITNER, B. 26, 2835). — Hygroskopische Masse. Zerfällt mit Wasser in Diacetamid und Sulfamidssäure.

*Essigsäurederivate des Hydroxylamins und anderer Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen.*

a) Abkömmlinge des O-Acetyl-hydroxylamins  $H_2N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .

**Trimolekulares Acetylformaldoxim**  $C_9H_{15}O_6N_3 = (CH_3 \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_3$  s. Bd. I. S. 591.

**Acetylderivat des Butyrylchloral-oxims**  $C_6H_8O_2NCl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Krystalle. F:  $63-64^\circ$  (R. SCHIFF, TARUGI, G. 21 II, 9).

**Acetylderivat des Äthyl-isopropyl-ketoxims**  $C_8H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . Wasserhelle, leicht bewegliche, esterartig riechende Flüssigkeit. Kp:  $196^\circ$ ; Kp<sub>14</sub>:  $94-96^\circ$  (MUNK, M. 26, 670).

**Acetylderivat des Pinakolin-oxims**  $C_9H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_3$ . Öl von mentholartigem Geruch. Kp:  $208-210^\circ$ ; Kp<sub>25</sub>:  $100-101^\circ$ ; Kp<sub>10</sub>:  $83-84^\circ$  (SCHOLL, A. 338, 20).

**Acetylderivat des Di-n-propyl-ketoxims**  $C_9H_{17}O_2N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Flüssig (V. MEYER, WARRINGTON, B. 20, 501).

**Acetylderivate der Mesityloxime**  $C_8H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$ .

a)  $\alpha$ -Derivat. B. Aus  $\alpha$ -Mesityloxim und Essigsäureanhydrid unter Kühlung (HARRIES, GLEY, B. 32, 1333). — Flüssig. Kp<sub>11</sub>:  $104^\circ$ . D<sub>14</sub>: 0,9934. — Wird von 10%iger Natronlauge erst bei  $75^\circ$  verseift.

b)  $\beta$ -Derivat. B. Durch Erwärmen von  $\beta$ -Mesityloxim mit Essigsäureanhydrid (HARRIES, GLEY, B. 32, 1333). — Flüssig. Kp<sub>8-9</sub>:  $100^\circ$ . D<sub>14</sub>: 0,9945. — Wird von 5%iger Natronlauge schon in der Kälte leicht verseift.

**Acetylderivat des Isobutylidenacetoxims**  $C_9H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2$ . Wasserhelle Flüssigkeit (FRANKE, L. KOHN, M. 20, 896). Kp<sub>16</sub>:  $132^\circ$ .

**Acetylderivat des  $\alpha$ -Isobutyliden-propionaldoxims**  $C_9H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Kp<sub>17</sub>:  $122^\circ$  (M. KOHN, M. 22, 44).

**Diacetylderivat des Glyoxims**  $C_6H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N \cdot CH \cdot CH \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von Glyoxim mit Essigsäureanhydrid (LACH, B. 17, 1573). — Krystalle (aus Äther). F:  $120^\circ$ . — Entwickelt bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid Dicyan.

**Diacetylderivat des Methyl-glyoxims**  $C_7H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man erwärmt Methylglyoxim gelinde mit Essigsäureanhydrid und läßt das Produkt im Vakuum erstarren (SCHRAMM, B. 18, 2187). — Durchsichtige Prismen (aus Ligroin). F:  $51^\circ$ .

**Diacetylderivat des Nitromalon-dialdoxims**  $C_7H_8O_6N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N \cdot CH \cdot CH(NO_2) \cdot CH(NO_2) \cdot CH \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  bzw.  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N \cdot CH \cdot C(:NO \cdot OH) \cdot CH \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus dem Natriumsalz des Nitromalondialdoxims und Acetanhydrid in alkalischer Lösung (HILL, HALE, Am. 29, 264). — Farblose Nadeln (aus Äther + Ligroin). F:  $64-66^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Das Natriumsalz verliert beim Erhitzen der wäßr. Lösung 1 Mol. Essigsäure unter Bildung des Nitrils  $NC \cdot CH(NO_2) \cdot CH \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  (H., H.). Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit 2 Mol.-Gew. Natronlauge entsteht das Natriumsalz des 4-Nitro-pyrazolons-(5) (HILL, BLACK, Am. 33, 294). —  $NaC_7H_8O_6N_4$ . Hellgelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei  $136-138^\circ$  unter Zersetzung und schwacher Explosion bei schnellem Erhitzen.

**Diacetylderivat des Diacetyl-dioxims**  $C_6H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln. F:  $111^\circ$  (WOLFF, A. 288, 27),  $112^\circ$  (PONZIO, G. 30 II, 28),  $115^\circ$  (BILTZ, B. 41, 1883). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, außer in Ligroin (B.).

**Diacetylderivat des Acetylpropionyl-dioxims**  $C_8H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot C(C_2H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Durchsichtige Prismen aus Ligroin (SCHRAMM, B. 16, 2187) oder wäbr. Alkohol (PONZIO, G. 30 II, 28). F:  $68-69^\circ$  (P.). Löslich in Alkohol, Äther und in Petroläther, schwer in heißem Wasser.

**Diacetylderivat des Acetylbutyryl-dioxims**  $C_{10}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N : C(CH_3) \cdot C(C_2H_5) : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . Flüssigkeit. Siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt (PONZIO, G. 30 II, 29).

**Diacetylderivat des Acetylisovaleryl-dioxims**  $C_{11}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot C : (N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) : C(N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Glänzende Prismen (aus Petroläther). F:  $42^\circ$  (PONZIO, G. 30 II, 29).

**Diacetylderivat des Acetylcaproyl-dioxims**  $C_{12}H_{20}O_4N_2 = CH_3 \cdot C : (N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C(N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . Öl (PONZIO, G. 30 II, 29).

**Hexaacetylderivat des Glykose-oxims**  $C_{18}H_{26}O_{12}N_2 = CH_3 \cdot C : (O \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH(O \cdot CO \cdot CH_3)]_4 \cdot CH : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. 3,9 g gepulvertes Glykoseoxim werden unter Kühlung mit 24 g Pyridin und 16 g Essigsäureanhydrid digeriert; wenn alles gelöst ist, läßt man einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt dann in die 4-5-fache Menge Wasser und Eis (BEHREND, A. 353, 116; vgl. WOHL, B. 26, 731). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F:  $110-111^\circ$  (B.). Unlöslich in Äther (B.).

**Dekaacetylderivat eines Anhydrides zweier Mol. Glykose-oxim**  $C_{32}H_{44}O_{21}N_2 = C_{12}H_{14}O_{11}N_2(CO \cdot CH_3)_{10}$ . B. Aus dem amorphen Glykoseoxim (s. bei kristallisiertem Glykoseoxim, Bd. I, S. 902-903) analog dem Hexaacetyl-glykoseoxim (BEHREND, A. 353, 117). — Sirup oder glasige Masse. Löslich in Äther. Ist im Gegensatz zum Hexaacetyl-glykoseoxim stark rechtsdrehend in Pyridin-Lösung. — Gibt bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure, Hydroxylamin und Glykose.

**Acetylderivat des Formyl-chlorid-oxims**  $C_3H_4O_2NCl = ClCH : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Formhydroxamsäure-acetat  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot NH \cdot CHO$  (aus Formhydroxamsäure und  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Acetanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur) und 1 Mol.-Gew.  $PCl_5$  in der Kälte (BRIDGLE, A. 310, 17). — Sehr flüchtiges, penetrant riechendes Öl.  $K_{P_{16}}$ :  $60-63^\circ$  (B.). — Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck tritt explosionsartige Zersetzung ein (B.). Zersetzt sich beim Aufbewahren schon nach kurzer Zeit, hält sich dagegen in ätherischer Lösung längere Zeit (B.). Wird durch kaltes Wasser und verdünnte Alkalicarbonatlösung nur langsam angegriffen (B.). Setzt sich mit konz. wäbr. Lösung von 3-4 Mol.-Gew. Silbernitrat in der Kälte langsam zu Knallsilber, Chlorsilber und Essigsäure um (B., A. 310, 19; B. 38, 3858; vgl. L. WÖHLER, B. 38, 1353).

#### b) N-Acetyl-hydroxylamin und seine Abkömmlinge.

**Acethydroxamsäure (N-Acetyl-hydroxylamin) bzw. Acethydroximsäure**  $C_2H_5O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $CH_3 \cdot C : (N \cdot OH) \cdot OH$ . B. Aus essigsaurem Hydroxylamin durch  $3\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf  $90^\circ$  (JONES, VESPER, Am. 42, 518). Bei 1-stündigem Kochen von (2 Mol.-Gew.) Essigsäureanhydrid mit (1 Mol.-Gew.) trockenem Hydroxylamin-hydrochlorid (MIOLATI, B. 25, 700). Durch Einw. von Essigester auf Hydroxylaminlösung bei Anwesenheit von 1 Mol.-Gew. Natronlauge (HANTZSCH, B. 27, 804). Beim Stehen einer konz. wäbr. Lösung gleichmolekularer Mengen von Acetamid und salzsaurem Hydroxylamin (C. HOFFMANN, B. 22, 2854; vgl. FRANCESCO, BASTIANINI, G. 34 I, 431). Bei der Oxydation von Aldehydammoniak mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, SELIGMANN, B. 36, 817). Bei der Oxydation von Acetaldoxim mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, SCHENTZ, B. 34, 2030). Durch Einw. von Acetaldehyd auf nitrohydroxylaminsaures Natrium  $[ON(OH) : N(OH) + CH_3 \cdot CHO = HNO_2 + CH_3 \cdot C : (N \cdot OH) \cdot OH]$  (ANGELI, ANGELICO, G. 30 I, 595; G. 33 II, 241; R. A. L. [5] 10 I, 166; ANGELICO, FANARA, G. 31 II, 38). Aus Acetaldehyd und Benzolsulfonhydroxamsäure in Gegenwart von Alkali (RIMINI, R. A. L. 10 I, 361). In geringer Menge beim Eintragen einer alkalischen Lösung von Isonitroäthan in kalte Salzsäure  $[CH_3 \cdot CH : NO \cdot OH \rightarrow CH_3 \cdot C : (N \cdot OH) \cdot OH]$  (BAMBERGER, RÜST, B. 35, 49). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Natrium-isonitroäthan und nachfolgende Verseifung des entstandenen Benzoesäureesters der Acethydroxamsäure (JONES, Am. 20, 2). Bei Behandlung von Äthylnitrosäure mit warmer Essigsäure  $[2CH_3 \cdot C(NO) : N \cdot OH + 2H_2O = 2CH_3 \cdot C : (N \cdot OH) \cdot OH + N_2O + H_2O]$  (WIELAND, A. 353, 95). Bei der Einw. 20%iger Natronlauge auf Acetoxyamidoxim in der Wärme: W., A. 353, 77, 96. Durch folgeweise Einw. von

Acetylchlorid und siedendem Wasser auf aromatische Isonitrosomethylketone (neben Keton-aldehyden) (SÖDERBAUM, *B.* 26 Ref., 1015). Bei der Oxydation von Äthylamin mit Sulfo-monopersäure (BAMBERGER, *B.* 35, 4294). — Spießige Krystalle mit  $\frac{1}{2}H_2O$ ; wird im Vakuum über Schwefelsäure allmählich wasserfrei. Schmilzt krystallwasserhaltig unscharf bei 58° bis 59°, wasserfrei bei 87–88°. Zersetzt sich gegen 100° (HOFFMANN, *B.* 22, 2855). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (Ho.). — Reagiert neutral (Ho.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung (Ho.). Wird in saurer oder neutraler Lösung durch Eisenchlorid dunkelkirschrot gefärbt (Ho.). Durch Einw. von salpetriger Säure entsteht Essigsäure und Stickoxydul (HANTZSCH, SAUER, *A.* 299, 83). — Kupfersalz. Zur Zusammensetzung vgl. CRISMER, *Bl.* [3] 3, 121; RIMINI, *R. A. L.* [5] 10 I, 361. Dunkelgrüner Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (HOFFMANN, *B.* 22, 2855). — Ferrisalz  $Fe(C_2H_3O_2N)_3$ . B. Beim Mischen alkoh. Lösungen von Acethydroxamsäure und Eisenäthylat (HANTZSCH, DESCH, *A.* 323, 23). Tiefroter Prismen (aus Alkohol), schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. Leitfähigkeit: H., D. Wird in wäßr. Lösung durch Ferrocyankalium nicht gefällt; gibt mit Ammoniak erst nach stundenlangem Stehen Fällung von Ferrihydroxyd.

Acetylderivat der Acethydroxamsäure, Diacethydroxamsäure  $C_4H_7O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  bezw.  $CH_3 \cdot C(OH) : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Hydroxylamin-hydrochlorid mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *B.* 25, 704; vgl. MIOLATI, *B.* 25, 699). — Nadeln. F: 89° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser (H.). — Zerfällt leicht in Essigsäure und Acethydroxamsäure (H.). Gibt beim Stehen in verdünnter, wäßr. Lösung mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Soda symm. Dimethylharnstoff (THIELE, PICKARD, *A.* 309, 203).

Äthanamidoxim, Acetamidoxim, Äthenylamidoxim  $C_2H_5ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$  bezw.  $CH_3 \cdot C(NH \cdot OH) : NH$ . B. Durch Einw. von Hydroxylamin auf Acetonitril (NORDMANN, *B.* 17, 2746). Bei der Destillation von  $\beta$ -Amino- $\beta$ -oximino-propionsäure  $HO \cdot C \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$  (MODEEN, *B.* 27 Ref., 261). Aus Acetoxyamidoxim  $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot OH$  beim Erwärmen mit verdünnter Sodalösung, neben Äthylnitrosolsäure (WIELAND, *A.* 353, 91). — Darst. Man löst 69,5 g salzsaures Hydroxylamin in möglichst wenig Wasser, gießt 41 Tle. Acetonitril hinzu und so viel absoluten Alkohol, daß eine klare Lösung erfolgt. Dann trägt man allmählich, unter starker Abkühlung, die Lösung von 23 Tln. Natrium in absolutem Alkohol ein, läßt 60–80 Stunden bei 30–40° stehen und dunstet die vom Kochsalz abfiltrierte Lösung unter einem Druck von 20–40 mm auf  $\frac{1}{4}$  des Volumens ein. Man versetzt nun mit einer dem Hydroxylamin äquivalenten Menge Salzsäure und verdunstet im Vakuum bis zur Krystallisation. Das auskrystallisierte salzsaure Äthenylamidoxim reinigt man durch öfteres Lösen in absolutem Alkohol und Füllen mit Äther, löst es hierauf in absolutem Alkohol und versetzt mit der äquivalenten Menge Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, sowie mit Äther. Die Lösung des Äthenylamidoxims wird im Vakuum über  $H_2SO_4$  verdunstet und der Rückstand mit Äther und Chloroform gewaschen (NORDMANN, *B.* 17, 2746). — Spieße (aus Alkohol-Äther). F: 135° (Zers.) (N.; WIELAND, *A.* 353, 91). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin (N.). — Sehr unbeständig; zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Hydroxylamin und Acetamid (N.). Das Hydrochlorid wird von salpetriger Säure in Stickoxydul und Acetamid zerlegt (N.). Beim Erwärmen von Äthenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid scheint Diäthenylazoxim  $C_4H_9ON_2$  zu entstehen (N.). Beim Erwärmen des salzsauren Salzes mit Anilin entsteht Äthenyl-phenylamidoxim  $CH_3 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : N \cdot OH$  (N.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid tiefrot gefärbt (N.). — Äthenylamidoxim verbindet sich mit Säuren und Basen. —  $C_2H_5ON_2 + HCl$ . Glänzende Schuppen. F: 140°. Ist im trocknen Zustande ziemlich beständig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Ligroin (N.). —  $HO \cdot CuC_2H_5ON_2$ . B. Durch Fällen des Hydrochlorids mit Kupfersulfat und Ammoniak (N.). Blaugrüner Niederschlag.

Chlorid der Acethydroxamsäure, Acethydroxamsäure-chlorid  $C_2H_4ONCl = CH_3 \cdot CCl : N \cdot OH$ . B. Als Hydrochlorid beim Einleiten von Chlorsäurestoff in die Lösung von Äthylnitrosäure  $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NO_2$  in absolutem Äther (WERNER, BUSS, *B.* 28, 1282). Durch Umlagerung von 1-Chlor-1-nitroso-äthan, erhalten durch Chlorierung von Acetaldoxim, in ätherischer Lösung  $[CH_3 \cdot CHCl \cdot NO \rightarrow CH_3 \cdot CCl : N \cdot OH]$  (PILOTY, STEINBOCK, *B.* 35, 3114). — Darstellung aus Acetaldoxim: WIELAND, *B.* 40, 1677. — Erstarrt bei –3°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser (P., St.). — Entwickelt beim Aufbewahren sowie beim Destillieren im Vakuum Salzsäure; Hauptprodukt der Zersetzung ist Acetaldoxim-hydrochlorid (P., St.). Aus der Lösung in Alkohol oder Äther scheidet sich in einigen Tagen Hydroxylamin-hydrochlorid ab (W.). Beim Einleiten von Chlor in die verdünnte salzsaure Lösung entsteht 1,1-Dichlor-1-nitroso-äthan (P., St., *B.* 35, 3115). Gibt mit Silbernitrit in Äther Äthylnitrosäure (P., St., *B.* 35, 3115). Gibt mit Hydroxylamin salzsaures Acetoxyamidoxim  $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot OH + HCl$  (W., *A.* 353, 86). Liefert mit Hydrazin 3,5-Dimethyl-4-amino-1,2,4-triazol (WIE., *B.* 40, 1677). Über die Einw. von Soda vgl. WIELAND, *B.* 40, 1675. Gibt mit Anilin Acet-phenylamidoxim  $CH_3 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : N \cdot OH$  (WIE., *B.*

40, 1678); analog reagieren Phenylhydrazin und p-Phenetidin (WIE., B. 40, 1679). Mit salicylsaurem Natrium entsteht die Verbindung  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$  (WIE., B. 40, 1680). Färbt sich mit Eisenchlorid kirschrot (P., Str.). —  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ONCl} + \text{HCl}$ . Weiße hygroskopische Masse. F:  $141^\circ$ . Zersetzt sich an der Luft (WE., B., B. 28, 1282).

**Acet-oxyamidoxim**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus Hydroxylamin und Acethydroximsäurechlorid in absol. Methylalkohol (WIELAND, A. 353, 88). Acetoxamidoxim entsteht bei der Reduktion der Äthylnitrolsäure mit Natriumamalgam (W., A. 353, 67). — Öl, zersetzt sich in trockenem Zustand explosionsartig. Das Hydrochlorid färbt sich mit  $\text{FeCl}_3$  tiefblau. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Liefert mit starker Natronlauge in der Kälte Äthylazaurolsäure (S. 192) und Äthyl-oxyazaurolsäure (S. 193), mit warmer verdünnter Natronlauge Äthylnitrosolsäure (s. u.) und Acetamidoxim, mit warmer konz. Alkalilauge Acethydroxamsäure und Stickstoff, wahrscheinlich neben Acetaldoxim. Mit Äthylnitrosolsäure in neutraler Lösung entsteht Acethydroxamsäure und Stickstoff. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 + \text{HCl}$ . Farblose Nadeln (aus absolutem Alkohol). F:  $156^\circ$  (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. —  $\text{CuC}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelbraune Krystalle. Zersetzt sich beim Erwärmen.

#### c) Acetnitrosolsäure und Acetnitrolsäure.

**Acetnitrosolsäure, Äthylnitrosolsäure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NO}$ . B. Durch Reduktion von Äthylnitrolsäure mit Natriumamalgam (neben Azaurolsäure) (WIELAND, A. 353, 90). Aus Acetoxamidoxim beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge (W., A. 353, 91). Durch vorsichtige Oxydation des Acetoxamidoxims mit Brom (W., A. 353, 88). Durch freiwilligen Zerfall des Nitroso-acetoxamidoxims (erhalten aus salzsaurem Acetoxamidoxim durch  $\text{NaNO}_2$  in Wasser) (W., A. 353, 95). — Nur in Lösungen beständig. Beim Eindampfen der Lösung, selbst im Vakuum, erfolgt Zersetzung. Wird durch Schwefelwasserstoff zu Acetoxamidoxim reduziert. Die Lösungen färben sich mit  $\text{FeCl}_3$  braungrün und machen aus angesauerter KI-Lösung nach einigen Augenblicken Jod frei (W., A. 353, 92). Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entstehen Acethydroximsäurechlorid, Hydroxylamin, Stickoxydul und nitrose Dämpfe; beim Erwärmen mit Essigsäure entstehen Acethydroxamsäure und Stickoxydul neben wenig salpetriger Säure (W., A. 353, 95). Mit Acetoxamidoxim in neutraler Lösung entstehen Acethydroxamsäure und Stickstoff (W., A. 353, 102). —  $\text{KC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ . B. Aus Acetoxamidoxim mit methylalkoholischer Kalilauge (W., A. 353, 93). Tiefblaue Krystallschuppen. Verpufft bei  $207^\circ$  heftig. Gibt mit vielen Schwermetallsalzen gelbe bis braune Niederschläge. —  $\text{AgC}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2$ . B. Durch Füllen der blauen Ammonsalzlösung mit  $\text{AgNO}_3$  (W., A. 353, 90). Braune krystallinische Fällung. Zersetzt sich bei  $120^\circ$ , verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. Leicht löslich in konz. Ammoniak. Entwickelt mit Jod reines Stickoxyd. — Mercurisalz. Bernsteingelbe Nadeln (W., A. 353, 94).

**Acetnitrolsäure, Äthylnitrolsäure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NO}_2$ . B. Durch Einw. von salpetriger Säure auf das Natriumsalz des Nitroäthans (V. MEYER, A. 175, 98). Aus Dibromnitroäthan und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur (M., A. 175, 127). Aus Nitroäthylisonitraminsalzen  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}_2\text{Me}$  durch Zersetzen mit Mineralsäure (W. TRAUBE, A. 300, 108). Durch Erwärmen einer ätherischen Acethydroximsäurechlorid-Lösung mit Silbernitrit (PILOTY, STEINBOCK, B. 35, 3115; WIELAND, A. 353, 82). Durch Behandlung von Isonitroso-methyläthylketon mit Salpetersäure [ $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NO}_2 + \text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ] (BEHREND, TRYLLER, A. 283, 242). Aus Isonitrosopropionsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  mittels  $\text{N}_2\text{O}_4$  (PONZIO, G. 33 I, 510). — Darst. Man leitet ca. 8 g  $\text{N}_2\text{O}_3$  in ein Gemenge aus 15 g Methyläthylketon und 20 g Salpetersäure (D: 1,4) ein und läßt 5 Stunden stehen; nach Zusatz von Wasser wird die Äthylnitrolsäure ausgeäthert (BEHREND, TRYLLER, A. 283, 245). Zu 6 ccm Nitroäthan fügt man nach Zusatz einiger Eisstücke 15 ccm Kalilauge (enthaltend 6,7 g KOH) und schüttelt bis zu völliger Lösung. Dann gießt man 15 ccm Natriumnitritlösung (mit 8 g  $\text{NaNO}_2$ ) hinzu und gibt, indem man durch eingelegte Eisstücke die Temperatur der Lösung auf  $0^\circ$  hält, verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis die Lösung hellgelb oder farblos wird und salpetrige Säure entwickelt. Man macht nun mit Kalilauge alkalisch, fügt wieder Schwefelsäure hinzu, übersättigt abermals mit Kalilauge und wiederholt dies abwechselnd dreimal. Endlich wird schwach angesäuert und dreimal mit  $\frac{1}{2}$  des Volums Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung verdunstet man im Vakuum (V. MEYER, CONSTAM, A. 214, 329; WIELAND, A. 353, 82). — Rhombische (KENNIGOTT, B. 6, 1496; A. 175, 95) Krystalle (aus Wasser oder aus Äther). Schmeckt stark süß (V. M., A. 175, 96). Schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei  $81^\circ$  bis  $82^\circ$  (V. M., A. 175, 96),  $86-88^\circ$  (B., TR., A. 283, 239),  $87-88^\circ$  (P., G. 33 I, 510). Leicht

löslich in den üblichen Lösungsmitteln (V. M.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum: HANTZSCH, KANASIRSKI, *B.* **42**, 892. Reagiert auf Lackmus sauer (V. M., *A.* **175**, 96). Äthylnitrolsäure ist eine Pseudosäure; während sie in festem Zustand und in wäbr. Lösung farblos ist und eine sehr kleine Affinitätskonstante, nämlich  $k = 64 \times 10^{-10}$ , besitzt, bildet sie ein rotes Natriumsalz, das neutral reagiert und in wäbr. Lösung kaum merklich hydrolysiert ist (HANTZSCH, BARTH, PRÄTORIUS, *B.* **35**, 216). — Zerfällt beim Erhitzen, auch schon bei längerem Aufbewahren, in Essigsäure, Stickstoffdioxid und Stickstoff (V. MEYER, *A.* **175**, 104). Zersetzt sich nur wenig beim Kochen mit Wasser, sehr rasch dagegen beim Erhitzen mit Alkalilauge (V. M., *A.* **175**, 106). Zerfällt mit überschüssiger konz. Schwefelsäure in Stickoxydul und Essigsäure (V. M., *A.* **175**, 107). Liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,4) Dinitroäthan (BEHREND, TRYLLER, *A.* **283**, 243). Zinn und Salzsäure liefern Hydroxylamin und Essigsäure (V. MEYER, LOCHER, *A.* **180**, 170). Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam Acetamidoxim, Äthylazaurolsäure  $CH_3 \cdot C(NO):N \cdot NH \cdot C(CH_3):N \cdot OH$ , Äthylnitrosolsäure und Acetamidoxim (WIELAND, *A.* **353**, 83; vgl. V. MEYER, CONSTAM, *A.* **214**, 331), weiterhin Essigsäure, Ammoniak und salpetrige Säure (V. MEYER, *A.* **175**, 109). Liefert mit Brom und Kali Dibromnitroäthan (TER MEER, *A.* **181**, 2; vgl. GRAUL, HANTZSCH, *B.* **31**, 2876). Liefert mit Soda Tris-acetonitriloxylid  $C_6H_9O_3N_3$  (Syst. No. 4687) (WIELAND, *B.* **42**, 816). Mit Chlorwasserstoff in Äther entsteht salzsaures Acethydroximsäurechlorid (WERNER, BUSS, *B.* **28**, 1282). Äthylnitrolsaures Silber (erythronitrolsaures Salz, s. u.) gibt mit Alkyljodiden farblose Ester (GRAUL, HANTZSCH, *B.* **31**, 2875). Äthylnitrolsäure liefert, mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt, einen Benzoesäureester (V. MEYER, *B.* **27**, 1600) und analog einen Benzolsulfonsäureester (WERNER, BUSS, *B.* **28**, 1281). — Äthylnitrolsäure färbt sich mit Alkalien rot (V. MEYER, *A.* **175**, 99). Die alkalische Lösung gibt mit  $FeSO_4$  dunkelbraune Färbung (WHITELEY, *Soc.* **83**, 45).

Die Äthylnitrolsäure liefert drei Reihen von Salzen: 1. rote (erythronitrolsaure) Salze  $MeC_2H_3O_3N_2$ ; 2. gelbe saure Salze  $MeC_2H_3O_3N_2 + C_2H_4O_3N_2$ ; 3. farblose (isonitrolsaure), vgl. HANTZSCH, KANASIRSKI, *B.* **42**, 890) Salze  $MeC_2H_3O_3N_2$  (GRAUL, HANTZSCH, *B.* **31**, 2854). — Die roten und gelben Salze werden unter dem Namen chromonitrolsaure Salze zusammengefaßt (HANTZSCH, KANASIRSKI, *B.* **42**, 890).

Die erythronitrolsauren Salze,  $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow N(OMe) \\ \searrow NO \end{smallmatrix} O$  bezw.  $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow N \\ \searrow N-OMe \end{smallmatrix} O$  (?).

krystallisieren gut, sind sehr explosiv und unbeständig. Verdünnte Säuren regenerieren aus ihnen die farblose Äthylnitrolsäure; die aus dem Silbersalz entstehenden Ester sind farblos und liefern beim Verseifen wieder erythronitrolsaure Salze. In festem Zustande werden sie durch Wärme oder direkte Belichtung in isomere farblose (isonitrolsaure) Salze von gleichem Molekulargewicht umgewandelt; die Umwandlung erfolgt auch in wäbr. Lösung, aber weniger glatt, dabei findet allmählich Bildung von Nitriten statt. Bei der Spaltung durch Säuren entstehen Essigsäure und salpetrige Säure neben Hydroxylamin; Alkalien zerlegen in wenig Ammoniak, salpetrige Säure und Essigsäure. Die Reduktion mit Natriumamalgam liefert neben salpetriger Säure Azaurolsäure, sowie geringe Mengen Ammoniak (G., H.). —  $KC_2H_3O_3N_2$ . *B.* Entsteht beim Versetzen einer absolut-alkoholischen, durch Kältemischung gekühlten Lösung von Äthylnitrolsäure mit der berechneten Menge Kaliumäthylat (G., H.). Dunkelrote, spießige oder blätterige Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Hygroskopisch. —  $AgC_2H_3O_3N_2$ . *B.* Durch Umsetzung von erythronitrolsaurem Alkali mit Silbernitrat (G., H.). Blutrote glänzende Krystalle, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Cyankaliumlösung; sehr leicht zersetzlich unter Explosion.

Gelbe saure Salze  $MeC_2H_3O_3N_2 + C_2H_4O_3N_2$  entstehen aus 2 Mol.-Gew. Säure und 1 Mol.-Gew. Alkali in konz. alkoholischer Lösung bei niedriger Temperatur; sie zerfallen schon in festem Zustand in Erythrosalze und Äthylnitrolsäure (G., H.). —  $NH_4C_2H_3O_3N_2 + C_2H_4O_3N_2$ . Gelbe Kryställchen. *F.*  $78^\circ$  (Zers.) (G., H.). —  $KC_2H_3O_3N_2 + C_2H_4O_3N_2$ . Citronengelbe Blättchen (G., H.).

Die isonitrolsauren Salze (früher leukonitrolsaure Salze genannt) entsprechen der Formel  $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow N \\ \searrow N-OMe \end{smallmatrix} O$  (HANTZSCH, KANASIRSKI, *B.* **42**, 892) oder  $CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow N \end{smallmatrix} N-OMe$  (WIELAND, *B.* **42**, 819). Sie entstehen aus den erythronitrolsauren Salzen durch Belichtung oder Wärme (auch in Lösung), so z. B. beim Erwärmen mit Lignoïn auf  $40-50^\circ$  (H., K., *B.* **42**, 890). Die Umwandlung erfolgt auch in wäbr. Lösung, aber weniger glatt; dabei findet allmählich Bildung von Nitriten statt (G., H., *B.* **31**, 2871). Die isonitrolsauren Salze können weder in die Erythrosalze umgewandelt, noch kann die ursprüngliche Nitrolsäure aus ihnen zurückerhalten werden (G., H., *B.* **31**, 2855). Bei der Spaltung durch Säuren liefern sie die gleichen

Zersetzungsprodukte, wie die erythronitrolsauren Salze (G., H., B. 31, 2856). Die Reduktion des Kaliumsalzes mit Natriumamalgam ergibt salpetrige Säure, Ammoniak und Acetaldehyd (G., H., B. 31, 2857; H., K., B. 42, 892). Die isonitrolsauren Salze diazotieren salzsaures Anilin in neutraler Lösung und scheiden aus saurer Jodkaliumlösung Jod ab. Sie liefern mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure Tris-acetonitriloxyd (Syst. No. 4687) und beim Kochen mit Xylol Methylisocyanat (W., B. 42, 816). —  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2$ . Farbloses, amorphes, wenig explosives Pulver, leicht löslich in Methylalkohol (G., H., B. 31, 2872). Ultraviolettes Absorptionsspektrum: H., K., B. 42, 892. Bleibt in wäßr. Lösung nicht nur beim Kochen, sondern auch bei  $110^\circ$  unverändert. —  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_2$ . Weißes, amorphes, sehr lichtempfindliches Pulver; unlöslich in Wasser und verdünntem Alkohol (G., H.; W.).

**Isoäthylnitrolsäure** von Kissel  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$  (möglicherweise stereoisomer mit Äthylnitrolsäure; vgl. GRAUL, HANTZSCH, B. 31, 2863, 2879). B. Durch Behandeln einer alkalischen Lösung von Nitroäthan bei  $0^\circ$  mit Natriumamalgam; man läßt 25 Stunden bei  $0^\circ$  stehen, übersättigt dann bei  $-10^\circ$  mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Äther aus; die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand abgepreßt und aus Chloroform umkristallisiert (KISSEL, Jk. 15, 91; B. 16, 960). — Prismen oder Nadeln (aus Chloroform). F:  $75^\circ$ . Riecht fruchtartig. Reagiert sauer und liefert mit Alkalien feste Salze. Löst sich in Alkalien ohne Rotfärbung.

**Dinitroäthan**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$  bezw.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NO}_2\text{H}$  s. Bd. I, S. 102.

*Essigsäurederivate des Hydrazins usw.*

**Essigsäurehydrazid, Acethydrazid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus essigsaurem Hydrazin durch zweitägiges Kochen am Rückflußkühler (CURTIUS, FRANZEN, B. 35, 3240). Aus Essigester und Hydrazinhydrat im geschlossenen Gefäß bei Wasserbadtemperatur (SCHÖFER, SCHWAN, J. pr. [2] 51, 185). — Darst. Man tropfeln langsam  $110\text{ g}$  Essigsäureäthylester auf  $75\text{ g}$  auf dem Wasserbade erhitztes Hydrazinhydrat, erhitzt 2 Tage lang am Kühler und kühlt dann stark ab. Man schüttelt den gebildeten Brei zweimal mit Äther aus und gießt die überstehende Flüssigkeit ab. Der Rückstand wird auf  $60^\circ$  erhitzt und dann im Kältegemisch zum Erstarren gebracht; man reinigt durch Lösen in heißem Chloroform und Fällen mit dem halben Volum Äther (CURTIUS, T. S. HOFMANN, J. pr. [2] 53, 524). — Zerfließliche Nadelchen (aus Alkohol). F:  $67^\circ$  (C., H.).  $\text{Kp}_{18}$ :  $129^\circ$  (STOLLÉ, J. pr. [2] 69, 145). Löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, schwerer in absolutem Äther (SCHÖ., Schw.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte (CURTIUS, J. pr. [2] 50, 278).

Verwandelt sich bei  $180^\circ$  in N-Amino-dimethyltriazol  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C}(\text{CH}_3) = \text{N} \\ \diagdown \text{C}(\text{CH}_3) = \text{N} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3798) (PELLIZZARI, R. A. L. [5] 8 I, 330; G. 39 I, 535; vgl. BÜLOW, B. 39, 2618; STOLLÉ, Privatmitteilung; DARAPSKY, Arbeiten aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg [Heidelberg 1907], S. LVIII).

**Isopropyliden-acethydrazid, Aceton-acetylhydrazon**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ON}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . F:  $133^\circ$  (CURTIUS, T. S. HOFMANN, J. pr. [2] 53, 524).

**Monoacethydrazon des Diacetyls**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Kochen des Diacetylmonosemicarbazons mit Essigsäureanhydrid (DIELS, B. 35, 350). Aus Diacetyl und Acetylhydrazin in wäßr. Lösung (D., B. 35, 351). — Weiße Nadeln (aus Aceton). F:  $166^\circ$  (korr.). Sublimiert unter  $100^\circ$  in Nadeln und ist fast unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Eisessig; in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Äther in der Wärme leicht, in der Kälte wenig löslich. — Hat basischen und sauren Charakter, deshalb in Alkalien (mit gelber Farbe) und in Salzsäure löslich. Geht beim Erhitzen der alkalischen Lösung in Dimethylaziäthan  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$   $\begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3466) über. Wird beim Erhitzen der salzsauren Lösung in Diacetyl und Hydrazinhydrochlorid gespalten.

**Monoacethydrazon des Acetylpropionyls**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Erhitzen von Acetylpropionylsemicarbazon mit Essigsäureanhydrid zum Sieden (DIELS, VOM DORP, B. 36, 3186). Aus Acetylpropionyl und Acetylhydrazin (D., v. D.). — Krystalle (aus Methylalkohol). F:  $130^\circ$ . Ziemlich löslich in heißem Wasser, Äther, Benzol und Essigester, sowie in verdünntem Alkohol mit gelber Farbe. — Gibt mit verdünnter Salzsäure in der Kälte ein Hydrochlorid, in der Wärme Spaltungsprodukte. Liefert beim Erwärmen in alkalischer Lösung Methyläthylaziäthan.

**Asymm. Diacetylhydrazin**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus seiner Hg-Verbindung, welche aus dem Körper  $\text{N}_2\text{H}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  durch Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht,

durch Behandlung mit  $H_2S$  (K. A. HOFMANN, MARBURG, A. 305, 218). — Blättchen. F: 132°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in Äther. Reduziert weder in saurer noch in alkoholischer Lösung. —  $Hg \cdot N \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . Weißer Niederschlag, in Säuren leicht löslich. —  $Cu \cdot N \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . Grünlicher Niederschlag.

**Symm. Diacetylhydrazin**  $C_6H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von Hydrazinhydrat mit 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (STOLLÉ, B. 32, 796; 34, 681; J. pr. [2] 69, 145). Aus Acetylhydrazid und Essigsäureanhydrid (PELLIZZARI, R. A. L. [5] 8 I, 329; G. 39 I, 536). — Darst. Hydrazinsulfat und (trocknes) Natriumacetat werden auf 100° erhitzt und das Produkt mit Essigsäureanhydrid behandelt (P.). — Blättchen mit  $1H_2O$  (aus Wasser), die bei 80–100° schmelzen. Wasserfreie Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 140° (P.), 138° (Str.).  $Kp_{15}$ : 209° (Str.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sonst schwer löslich (Str., J. pr. [2] 69, 146). — Geht bei 180° in

N-Acetamino-dimethyltriazol  $[CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N \cdot \begin{smallmatrix} C(CH_3)=N \\ C(CH_3)=N \end{smallmatrix}]$  (Syst. No. 3798) über (P., R. A. L. [5] 8 I, 331; G. 39 I, 536, 538; vgl. BÜLOW, B. 39, 2618; STOLLÉ, Privatmitteilung; DARAPSKY, Arbeiten aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg [Heidelberg 1907], S. LVIII). Gibt beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln geringe Mengen Dimethylfurodiazol  $CH_3 \cdot C \cdot N \cdot N : C \cdot CH_3$  (Syst. No. 4488), beim Erhitzen mit alkoholischem

Ammoniak oder Chlorzinkammoniak 3.5-Dimethyl-1.2.4-triazol  $CH_3 \cdot C \cdot N \cdot N : C \cdot CH_3$  (Syst.  $\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{—} \end{smallmatrix}$ ).

No. 3798) und mit  $P_2S_5$  Dimethylthiodiazol  $CH_3 \cdot C \cdot N \cdot N : C \cdot CH_3$  (Syst. No. 4488) (Str., B.  $\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{—} \end{smallmatrix}$ ).

32, 797; vgl. auch Str., J. pr. [2] 68, 130). Beim Erhitzen mit Acetanilid entsteht 4-Phenyl-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol (PELLIZZARI, ALCIATORE, R. A. L. [5] 10 I, 446).

**Triacetylhydrazin**  $C_9H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$  oder  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von Hydrazinhydrat mit 4 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid in geringer Menge (STOLLÉ, B. 32, 796; J. pr. [2] 69, 147). — Zähflüssige Masse. Erstarrt nicht bei –20°.  $Kp_{15}$ : 180–183°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**Tetracetylhydrazin**  $C_9H_{10}O_6N_2 = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$  oder  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3) : N \cdot N : C(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Urazol  $\begin{smallmatrix} \text{NH} - \text{CO} \\ | \quad \quad | \\ \text{NH} - \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{NH}$  (Syst. No. 3888) und Essigsäure-

anhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (CUNEO, C. 1898 I, 39). Aus Hydrazinhydrat und Essigsäureanhydrid (C.; STOLLÉ, B. 32, 796; J. pr. [2] 69, 148). — Rhombische (FERRO, Z. Kr. 32, 528) Krystalle (aus Alkohol). F: 86° (C.), 85° (Str.).  $Kp_{15}$ : 141° (Str.). In Wasser langsam und unter Zersetzung löslich. Spaltet sich bei 300–350° in Dimethylfurodiazol (Syst. No. 4488) und Essigsäureanhydrid (Str.).

**Äthylazaurolsäure**  $C_6H_8O_5N_4 = CH_3 \cdot C(NO) : N \cdot NH \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. WIELAND, A. 353, 69. — B. Durch Behandeln von Dinitroäthan mit Natriumamalgam (TER MEER, A. 181, 14). Durch Behandeln von Äthylnitrolsäure mit Natriumamalgam (V. MEYER, CONSTAM, A. 214, 330; GRAUL, HANTZSCH, B. 31, 2874) neben Acetoxamidin (W., A. 353, 83), sowie aus den roten und gelben sauren Salzen der Äthylnitrolsäure auf gleichem Wege (GRAUL, HANTZSCH). Aus Acetoxamidoxim-hydrochlorid mit starker Natronlauge in der Kälte, neben Äthyl-oxyaazaurolsäure (W., A. 353, 88). — Darst. Man kühlt eine Suspension von 3 g Äthylnitrolsäure in 12 ccm Wasser und 2 ccm Alkohol im Kältegemisch von –10° ab und trägt im Laufe einer halben Stunde 75 g 3 $\frac{1}{2}$ -%iges Natriumamalgam ein; nach einer weiteren halben Stunde trennt man die rote Lösung vom Quecksilber und säuert sie unter starker Kühlung mit 70-%iger Essigsäure eben an; nach 10 Minuten saugt man ab und wäscht essigsäures Natrium mit Eiswasser aus (W., A. 353, 83). — Orangerote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 142° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, merklich in Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Stickstoff, Stickoxydul und Äthylleukazon  $H_3C \cdot C < \begin{smallmatrix} O \\ \text{—} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ \text{—} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ \text{—} \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3$  (Syst. No. 4671) (M., C., A. 214, 347). Die Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert Kohlendioxyd und Essigsäure (M., C., A. 214, 349). Natriumamalgam reduziert zu Äthylleukazon:  $C_6H_8O_5N_4 + 2H_2 = C_6H_8ON_4 + NH_3 + H_2O$  (M., C., A. 214, 345), desgleichen Schwefelwasserstoff (W., A. 353, 85). Zerfällt mit siedendem Wasser quantitativ in Leukazon, Stickoxydul und Wasser (W., A. 353, 70). Mineralsäuren liefern Essigsäure, Stickstoff, Stickstoffdioxyd, Hydroxylamin, Ammoniak und Hydrazin; da-

neben entstehen geringe Mengen Leukazon und Stickoxydul (W., A. 353, 71). Wird durch siedende Alkalilösungen nur wenig verändert (W., A. 353, 69), von konz. Ammoniak bei längerer Einw. aber in Leukazon übergeführt (M., C., A. 214, 344). Löst sich in Alkalien mit intensiv orangeroter Farbe. Die verdünnt-ammoniakalische Lösung hinterläßt beim Verdunsten an der Luft Krystalle der freien Säure; die ammoniakalische Lösung gibt mit Zink- und Bleisalzen intensiv gelbe Niederschläge (M., C., A. 214, 332).

**Äthyloxyzauroolsäure**  $C_4H_5O_3N_4 = CH_3 \cdot C(NO) : N \cdot N(OH) \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. kalter starker Natronlauge auf salzsaures Acetoxamidoxim, neben Äthylzauroolsäure (WIELAND, A. 353, 98). — *Darst.* Aus Äthylnitrosolsäure und Acetoxamidoxim mit starker kalter Natronlauge (W.). — Hellgelbe Nadelchen (aus Äther-Gasolin). Zersetzt sich bei 106—108°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in warmem Wasser, ziemlich in Äther, sonst kaum löslich; löslich in Sodaaflösung. Wird durch Natriumamalgam zur Äthylzauroolsäure reduziert. Die Lösung in Methylalkohol zersetzt sich leicht unter Bildung von Oxyleukazon und Stickoxydul. Liefert beim Kochen mit Wasser Stickoxydul und Oxyleukazon, mit verdünnter Salzsäure rasch Acetylhydroxamsäure und Stickstoff; zersetzt sich mit konz. Salzsäure explosionsartig. Auch in alkalischer Lösung leicht zersetzlich. Färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun und gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

**N-Nitroso-acet-oxyamidoxim**  $C_2H_5O_3N_3 = CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot N(OH) \cdot NO$ . B. Das Natriumsalz entsteht aus äthylnitrosolsäurem Natrium und Acetoxamidoxim in verdünnter alkalischer Lösung oder aus salzsaurem Acetoxamidoxim mit  $NaNO_2$  bei Gegenwart von Natriumacetat, ferner in geringer Menge bei der Einw. von Natronlauge auf salzsaures Acetoxamidoxim (WIELAND, A. 353, 101). — In freier Form nicht existenzfähig. —  $NaC_2H_4O_3N_3 = CH_3 \cdot C(N \cdot ONa) \cdot N(OH) \cdot NO$ . Schuppen. Verpufft oberhalb 250°; zersetzt sich mit siedendem Wasser langsam, rasch mit Säuren.

#### Substitutionsprodukte der Essigsäure.

##### a) Fluor-Derivate.

**Fluoräthansäure, Fluoressigsäure**  $C_2H_3O_2F = CH_2F \cdot CO_2H$ . *Darst.* Man verseift den Methylester durch die theoretische (allmählich zugesetzte) Menge Baryt (SWARTS, Bl. [3] 15, 1134). — F: 33°. Kp: 165°. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 171,08 Cal. (S., C. 1906 II, 1567; R. 25, 423). Mit grüner Flamme brennbar (S., Bl. [3] 15, 1134).

**Methylester**  $C_2H_5O_2F = CH_2F \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Jodessigsäuremethylester durch Erhitzen mit Silberfluorid oder Mercurofluorid auf 170° (SWARTS, Bl. [3] 15, 1134). — Kp: 104,5°.  $D^{15}_4$ : 1,16126. Löslich in Wasser.

**Äthylester**  $C_4H_7O_2F = CH_2F \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. In sehr geringer Menge beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Chloressigsäureäthylester mit Kaliumfluorid, neben Glykolsäureäthylester (SWARTS, C. 1903 I, 14). — Kp: ca. 120°. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 502,55 Cal. (S., C. 1906 II, 1567; R. 25, 424).

**Amid, Fluoracetamid**  $C_2H_4ONF = CH_2F \cdot CO \cdot NH_2$ . Krystalle (aus Chloroform) (SWARTS, Bl. [3] 15, 1134). F: 108° (S., C. 1909 I, 1977; R. 28, 149). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther (S., Bl. [3] 15, 1134). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 249,55 Cal. (S., C. 1909 I, 1977; R. 28, 149).

**Difluoräthansäure, Difluoressigsäure**  $C_2H_2O_2F_2 = CHF_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von Difluoräthylalkohol mittels einer mäßig konz. wäbr. Lösung von  $CrO_3$  und  $H_2SO_4$  (SWARTS, C. 1903 II, 709). Durch Oxydation der Äther  $CHF_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot R$  mit Dichromat in verdünnter Schwefelsäure (S., C. 1901 II, 805). Durch Oxydation von 2,2-Difluor-1-jodäthan mit Salpetersäure (D: 1,48) (S., C. 1901 II, 805). — Farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit. Erstarrungspunkt: -0,35°. Kp<sub>760</sub>: 134,2°; Kp<sub>20</sub>: 67—70°.  $D^{10}_4$ : 1,5359. Mischbar in jedem Verhältnis mit Wasser und mit organischen Lösungsmitteln (S., C. 1903 II, 709). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 135,14 Cal. (S., C. 1906 II, 1567; R. 25, 425). Dissoziationskonstante  $k = 5,71 \text{ bis } 5,74 \times 10^{-2}$  (S., C. 1903 II, 710). Der Dampf ist entzündbar und verbrennt mit blauer, nicht leuchtender Flamme zu Kohlen- säure und Fluorwasserstoff. — Beim Durchleiten des Dampfes durch ein bis zum Beginn des Erweichens erhitztes Glasrohr erfolgt vollständige Zersetzung unter Bildung von Silicium- tetrafluorid, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Kohle. Nascierender Wasserstoff ist ohne Einwirkung. Erhitzen mit Brom auf 160° bei Gegenwart von etwas Eisen liefert geringe Mengen Bromdifluoressigsäure. Beim Erhitzen mit Basen entsteht allmählich Glyoxylsäure (S., C. 1903 II, 709). —  $NaC_2H_2O_2F_2$ . Prismatische Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (S., C. 1903 II, 709). —  $AgC_2H_2O_2F_2$ . Nadeln (aus Wasser) oder dicke harte Krystalle (aus heißem

Alkohol). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, löslich in Äther und siedendem Benzol (S., C. 1903 II, 709). —  $Ca(C_2H_3O_2F_2)_2$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (S., C. 1903 II, 709). —  $Ba(C_2H_3O_2F_2)_2$ . Nicht zerfließliche Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in 80%igem, fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton (S., C. 1901 II, 804; 1903 II, 709). —  $Hg(C_2H_3O_2F_2)_2$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser. Wird durch Kochen in wäßr. Lösung in ein basisches Salz verwandelt (S., C. 1903 II, 709). —  $Pb(C_2H_3O_2F_2)_2$ . Zerfließliche krystallinische Masse. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (S., C. 1903 II, 709).

**Äthylester**  $C_4H_8O_2F_2 = CHF_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Difluoressigsäure und Alkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure (SWARTS, C. 1903 II, 710). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp:  $99,2^\circ$ ;  $D_{25}^{25}$ : 1,1800 (S., C. 1903 II, 710). Unlöslich in Wasser. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 463,26 Cal. (S., C. 1906 II, 1567; R. 25, 426).

**Chlorid, Difluoracetylchlorid**  $C_2HOCIF_2 = CHF_2 \cdot COCl$ . B. Aus Difluoressigsäure und Phosphorpentachlorid (SWARTS, C. 1903 II, 710). — Leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp:  $25^\circ$ .

**Amid, Difluoracetamid**  $C_2H_3ONF_2 = CHF_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Difluoressigsäure-äthylester und gesättigter Ammoniaklösung unterhalb  $0^\circ$  (SWARTS, C. 1909 I, 1977; R. 28, 144; vgl. S., C. 1903 II, 710). — Prismen (aus Benzol oder siedendem Chloroform). F:  $51,8^\circ$ . Kp<sub>35</sub>:  $108,63^\circ$ . Schwer löslich in Chloroform, Benzol, leicht in Wasser, Alkohol, Äther. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 208,39 Cal. (S., C., 1909 I, 1977; R. 28, 149).

#### b) Chlor-Derivate.

**Chloräthansäure, Chloressigsäure**  $C_2H_3O_2Cl = CH_2Cl \cdot CO_2H$ . B. Aus Äthylen und Chlordioxyd (FÜRST, A. 206, 78). Durch Einleiten von Chlor in erhitzte Essigsäure im Sonnenlichte (R. HOFFMANN, A. 102, 1). Durch Chlorieren von mit etwas Wasser versetzter, erhitzter Essigsäure bei Gegenwart von Jod, neben Dichloressigsäure und etwas Jodessigsäure (MÜLLER, A. 133, 156). Durch Erwärmen von Essigsäure mit Sulfurylchlorid und wenig Acetylchlorid auf  $60^\circ$  (BLANK, D. R. P. 157816; C. 1905 I, 414). Aus Eisessig und Sulfurylchlorid bei  $115-120^\circ$  in einem mit Rückflußkühler versehenen Digestor unter 4–5 Atmosphären Druck (WOHL, D. R. P. 146796; C. 1903 II, 1299). Durch Einw. von Chlor auf Acetylchlorid im Sonnenlicht (WURTZ, A. 102, 95) oder auf mit Jod versetztes Acetylchlorid; man versetzt das entstandene Chloracetylchlorid mit der äquivalenten Menge Wasser (JAZUKOWITSCH, Z. 1868, 234). Man leitet durch auf  $100^\circ$  erhitztes Essigsäureanhydrid Chlorgas und läßt gleichzeitig Eisessig zutropfen:  $(CH_3 \cdot CO)_2O + Cl_2 = ClCH_2 \cdot CO_2H + CH_3 \cdot COCl$ ;  $(CH_3 \cdot COCl + CH_3 \cdot CO_2H = HCl + (CH_3 \cdot CO)_2O$  usw. (HENTSCHEL, B. 17, 1286; vgl. GAL, C. r. 54, 570; A. 122, 374). Aus Glykokoll durch Einw. von Natriumnitrit in konz. Salzsäure (JOCHER, H. 31, 119). Bei der Oxydation von Glycerindichlorhydrin mit Dichromatmischung (CLAUS, NAHMACHER, B. 5, 355). Andere Bildungsweisen s. u. Chloressigsäure-äthylester S. 197.

**Darst.** In eine auf dem Wasserbade erhitzte Mischung von 150 g Eisessig und 12 g rotem Phosphor wird an einem möglichst hellen Ort, am besten im direkten Sonnenlicht, trockenes Chlor eingeleitet, bis eine Probe in Eiswasser erstarrt. Man destilliert dann; Fraktion  $150-200^\circ$  scheidet bei  $0^\circ$  Krystalle von Chloressigsäure aus, die man rasch absaugt; das Filtrat wird nochmals fraktioniert und liefert beim Abkühlen eine neue Menge Chloressigsäure (RUSSANOW, Jk. 23, 222; B. 25 Ref., 334; GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 155). — Man leitet Chlorgas in ein kochendes Gemisch von Eisessig und Schwefel (AUGER, BÉHAL, Bl. [3] 2, 145).

Zur Abscheidung der Chloressigsäure aus einer Lösung eignet sich das Bariumsalz (R. HOFFMANN, A. 102, 10).

Chloressigsäure existiert in drei physikalisch verschiedenen Modifikationen. Die  $\alpha$ -Modifikation (stabil) entsteht bei rascher Kondensation der Chloressigsäuredämpfe (PICKERING, Soc. 67, 671), durch Krystallisation aus stark abgekühlter wäßr. Lösung (P., Soc. 67, 671), aus der  $\beta$ -Modifikation durch Impfen mit der  $\alpha$ -Modifikation (TOLLENS, B. 17, 665), mitunter aus der  $\gamma$ -Modifikation unter plötzlicher Umwandlung (MIERS, ISAAC, C. 1909 II, 116). Monoklin-prismatische (SCHMELCHER, Z. Kr. 20, 115) Krystalle. Erstarrungspunkt:  $62-62,5^\circ$  (T.),  $61,18^\circ$  (P.),  $61,5^\circ$  (SCHENCK, Ph. Ch. 33, 451). F:  $62,5^\circ$  bis  $63,2^\circ$  (T.),  $63^\circ$  (SUDBOROUGH, LLOYD, Soc. 75, 476),  $61,5^\circ$  (M., I.). — Die  $\beta$ -Modifikation entsteht beim Erstarren geschmolzener Chloressigsäure, besonders wenn die Schmelze bis auf  $67^\circ$  erhitzt worden war (T., B. 17, 665; vgl. P., Soc. 67, 666), aus der  $\gamma$ -Modifikation durch Berührung (P., Soc. 67, 671; M., I., C. 1909 II, 116). Monoklinprismatische (M., I., C. 1909 II, 116) Krystalle. Erstarrungspunkt:  $56,01^\circ$  (P.). F:  $56,3^\circ$  (SCHENCK, Ph. Ch. 33, 451),  $55^\circ$  (M., I.). — Die  $\gamma$ -Modifikation entsteht bei Abkühlung der geschmolzenen Chloressigsäure unter Vermeidung von Bewegung (P., Soc. 67, 671; M., I., C. 1909 II, 116).

Monoklin (M., I.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 96). Erstarrungspunkt: 50,05° (P.). F: 50° (M., I.). — Über eine vielleicht noch existierende  $\delta$ -Modifikation vom Erstarrungspunkt 43,75° vgl. PICKERING, PERKIN, *Soc.* 67, 670.

Umwandlungspunkt der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form: SCHENCK, *Ph. Ch.* 33, 451.

Änderung des Schmelzpunktes der stabilen Form durch Druck: HULETT, *Ph. Ch.* 28, 668.

Kp: 188,5—189,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* 65, 421). Kp<sub>755,7</sub>: 187,8° (HOFFMANN, A. 102, 6). Kp<sub>207</sub>: 149°; Kp<sub>152</sub>: 140,5°; Kp<sub>77</sub>: 122°; Kp<sub>18</sub>: 93° (PATTERSON, B. 38, 212); Kp<sub>20</sub>: 104° bis 105° (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 476). — D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,58 (ROBERTSON, *Soc.* 81, 1242). D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 1,3978 (PE., *Soc.* 65, 421; 69, 1172). D<sub>15</sub><sup>15</sup>: 1,366; D<sub>12</sub><sup>12</sup>: 1,3947 (HOF., A. 102, 7). D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 1,3838 (PE., *Soc.* 65, 421). — Chloressigsäure löst sich sehr leicht in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung (HOF., A. 102, 8). Lösungswärme: LUGININ, A. ch. [5] 17, 251; TANATAR, *Ж.* 24, 695; B. 26 Ref., 381; PICKERING, *Soc.* 67, 678. Gefrierpunkt wäbr. Lösungen: PL., *Soc.* 67, 679. Spez. Gew. der wäbr. Lösungen bei 25° und 35°: DRUCKER, *Ph. Ch.* 52, 648. Brechungsindex wäbr. Lösungen: MIERS, ISAAC, C. 1909 II, 116. Hydratbildung bei niedriger Temperatur: COLLES, *Soc.* 89, 1253. Verteilung zwischen Wasser und Chloroform, zwischen Wasser und Bromoform, zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff, zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff: HERZ, LEWY, Z. *El. Ch.* 11, 819. Verteilung zwischen Wasser und Benzol oder Toluol: HERZ, FISCHER, B. 38, 1141. Gegenseitige Löslichkeit von Chloressigsäure und Naphthalin: MIERS, ISAAC, C. 1909 II, 116. Kryoskopisches Verhalten in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* 83, 1428; in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 61, 285. Ebullioskopisches Verhalten in Benzollösung: MAMELI, G. 33 I, 484. — Oberflächenspannung, Kompressibilität: DRUCKER, *Ph. Ch.* 52, 648, 658. Absorption durch Kohle: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* 57, 433. — Schmelzwärme: PL., *Soc.* 67, 675. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 171,0 Cal. (BERTHELOT, MATIGNON, A. ch. [6] 28, 567). Neutralisationswärme: LUGININ, A. ch. [5] 17, 252. — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 65, 421; 69, 1236. — Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 176; KORTRIGHT, Am. 18, 368; DEUSEN, Z. a. Ch. 44, 319; elektrolitische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $1,55 \times 10^{-3}$  (OSTW.). Leitfähigkeit in Methylalkohol und in Aceton: MORELLO, G. 30 I, 257. Leitfähigkeit in Alkohol: GODLEWSKI, C. 1904 II, 1275. Leitfähigkeit unvollständig neutralisierter Lösungen: BRUNI, Z. *El. Ch.* 14, 703, 732; BRUNI, AITA, R. A. L. [5] 17 II, 302. Geschwindigkeit der Absorption von Ammoniakgas durch feste Chloressigsäure: HANTZSCH, C. 1904 II, 281; *Ph. Ch.* 48, 306. Verteilung von NaOH zwischen Monochloressigsäure und Essigsäure: THIEL, RÖMER, *Ph. Ch.* 61, 123; 63, 724. Grad der Farbveränderung von Methylorangefärbung als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* 57, 157. — Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 8, 329. — Chloressigsäure wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen hellchlorfarben (GOLDSTEIN, B. 36, 1979).

Chloressigsäure zerfällt bei der Destillation durch ein glühendes Rohr unter Bildung von Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd, Formaldehyd und symmetrischem Dichlordimethyläther (CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>O (GRASSI-CRISTALDI, G. 27 II, 502). Beim Erhitzen mit Dimethylaminin erfolgt ziemlich glatt Zerfall in Methylchlorid und Kohlendioxyd (SILBERSTEIN, B. 17, 2661). — Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes entstehen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Chlor, Sauerstoff, Chlorwasserstoff, Methylenchlorid, Chloressigsäure-chlormethylester und wenig Formaldehyd (KAUFER, HERZOG, B. 42, 3864). — Beim Kochen von Chloressigsäure mit (4 Mol.-Gew.) Phosphorpentachlorid entsteht C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> neben anderen Produkten (MICHAEL, Am. 9, 215; J. pr. [2] 35, 96). Bei der Destillation im Vakuum mit Phosphorpentoxyd entsteht Chloressigsäure-anhydrid (BISCHOFF, WALDEN, B. 27, 2949). — Zersetzt sich beim anhaltenden Kochen mit Wasser vollständig in HCl und Glykolsäure (BUCHANAN, B. 4, 340; THOMSON, A. 200, 75); Geschwindigkeit dieser Reaktion: BEVAN, C. 1906 II, 106; SENTER, *Soc.* 91, 460; *Ph. Ch.* 70, 512. Bei der Zersetzung von Chloressigsäure durch Basen entstehen Glykolsäure und Diglykolsäure O(CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>; das Mengenverhältnis dieser beiden Reaktionsprodukte ist von der Art der angewandten Base abhängig (HEINTZ, A. 144, 91; SCHREIBER, J. pr. [2] 13, 436). Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chloressigsäure und NaOH und Einfluß von Neutralsalzen auf diese Reaktion: BUCHANAN, B. 4, 863; LOSSEN, EICHLÖFF, A. 342, 116; SCHWAB; vgl. EULER, B. 39, 2729; SENTER, *Soc.* 91, 460; *Ph. Ch.* 70, 511. Geschwindigkeit des Chloraustausches in alkoholischen Lösungen mittels verschiedener Basen: SCHWEINBERGER, G. 31 II, 321. Beim Erhitzen mit ca. 15%iger wäbr. Lösung von KSH entsteht fast ausschließlich Thioglykolsäure; mit konzentrierteren KSH-Lösungen wird daneben viel Thiodiglykolsäure S(CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> erhalten (KLASON, CARLSON, B. 39, 733; vgl. dazu auch KLASON, A. 187, 113). Durch Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub> in Alkohol entsteht Dithioglykolsäure (—S·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (BLANKSMA, R. 20, 136). Beim Erwärmen von Chloressigsäure mit wäbr. Kaliumjodid-Lösung auf 50° erfolgt Bildung von Jodessigsäure und Kaliumchlorid (V. MEYER; s. MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, 1. Aufl., Bd. I [Leipzig 1893], S. 716; ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, B. 41, 2853); die Umsetzung von Chloressigsäure und Kaliumjodid in Aceton ist eine Ionenreaktion (DUTOIT, DEMIERRE, C. 1907 I, 458). Durch Kochen

von chloressigsaurem Natrium in wäbr. Lösung mit Alkalisulfit entsteht sulfoessigsaures Alkali (STILLICH, *J. pr.* [2] 73, 541). Geschwindigkeit der Umsetzung von chloressigsaurem Natrium mit Natriumthiosulfat: SLATOR, *Soc.* 87, 487. Freie Chloressigsäure reagiert mit Kaliumnitrit nach der Gleichung  $CH_3Cl \cdot CO_2H + KNO_2 = CH_3Cl \cdot CO_2K + HNO_2$  (POOL, *C.* 1905 I, 1006). Bei der Behandlung von chloressigsaurem Kalium mit Kaliumnitrit in heißer wäbr. Lösung vollziehen sich zwei Reaktionen; die nicht ionisierten Moleküle reagieren nach der Gleichung:  $CH_3Cl \cdot CO_2K + KNO_2 + H_2O = CH_3 \cdot NO_2 + KCl + KHCO_3$  (POOL, *C.* 1905 I, 1006; vgl. KOLBE, *J. pr.* [2] 5, 429; PREIBISCH, *J. pr.* [2] 8, 310); daneben verläuft die Ionenreaktion  $CH_3Cl \cdot COO^- + OH^- = HO \cdot CH_2 \cdot COO^- + Cl^-$  (POOL, *C.* 1905 I, 1006). Silbernitrat liefert mit Chloressigsäure unter Freiwerden von Salpetersäure Glykolsäure; Geschwindigkeit dieser Reaktion: EULER, *B.* 39, 2726. Chloressigsaures Natrium reagiert mit Kaliumsulfantimonit und mit Natriumsulfostannat  $Na_2SnS_3$  unter Bildung von Thiodiglykolsäure  $S(CH_2 \cdot CO_2H)_2$  mit Natriumsulfantimoniat und Natriumsulfarseniat unter Bildung von Dithiodiglykolsäure  $[-S \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$  (HOLMBERG, *Z. a. Ch.* 56, 385). — Bei der Einw. von Ammoniak auf Chloressigsäure entstehen Glykokoll, Diglykolamidsäure  $NH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$  und Triglykolamidsäure  $N(CH_2 \cdot CO_2H)_3$  (HEINTZ, *A.* 122, 261; KRAUT, GOLDBERG, KUNZ, *A.* 266, 295). Chloressigsäure liefert mit Stickstoffsulfid Chloracetamid und eine bei 195–196° schmelzende Verbindung  $C_4H_5O_2NCl$  (?) (Chloridiacetamid?, vgl. indessen S. 200) (FRANCIS, *Soc.* 87, 1838). Mit Hydroxylamin entstehen Oximinoessigsäure  $HO \cdot N : CH \cdot CO_2H$  und Oximinoacetatessäure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot N : CH \cdot CO_2H$  (HANTZSCH, WILD, *A.* 289, 295). — Das Kaliumsalz liefert beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd die Verbindung  $ClHg \cdot CHCl \cdot CO_2K + KCl$  (s. bei Glyoxylsäure, Syst. No. 279) (K. A. HOFMANN, *B.* 32, 871, 880).

Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure: GYR, *B.* 41, 4316, der Veresterung mit Äthylalkohol: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 476; LICHTTY, *Am.* 18, 590; PRAGER, *Am. Soc.* 30, 1911; *Ph. Ch.* 66, 296; der Veresterung mit Äthylalkohol und Salzsäure: GOLDSCHMIDT, UDBY, *Ph. Ch.* 60, 747; der Veresterung mit Isobutylalkohol: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* 15, 7. Bei der Einw. von Natriumäthylat auf Chloressigsäure in Alkohol entsteht Äthoxyessigsäure (HEINTZ, *Ann. d. Physik* 111, 555; *J.* 1880, 314). Mit Phenol bildet sich bei Gegenwart von Natronlauge Phenoxyessigsäure (GIACOSA, *J. pr.* [2] 19, 396). Chloressigsaures Natrium reagiert in konz. warmer wäbr. Lösung lebhaft mit Kaliumcyanid unter Bildung von cyanessigsaurem Alkali (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 439). Chloressigsäure liefert mit Guanidin in wäbr. Lösung bei 60° Guanidinoessigsäure (Syst. No. 364) (RAMSAY, *B.* 41, 4387). Reagiert mit Rhodanammonium unter Bildung von Rhodaninsäure  $CH_2 \cdot CO \cdot NH$

$S \text{---} CS$  (Syst. No. 4298) (NENCKI, *J. pr.* [2] 16, 1). Aus chloressigsaurem Natrium und Rhodankalium entstehen rhodanessigsäure Salze (Syst. No. 220) (KLASON, *B.* 10, 1346). Chloressigsäure reagiert mit Trimethylamin unter Bildung von salzsaurem Betain (LIEBREICH, *B.* 2, 13, 167). Mit Anilin entstehen Phenylglycin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  und Phenyliminodiessigsäure  $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$  (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* 23, 1987); bei Anwesenheit von Natriumacetat entsteht reichlich Phenylglycin-anilid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  (B., H., *B.* 23, 1990). Erhitzt man Chloressigsäure mit m- oder p-Nitranilin und Natriumacetat auf 150°, so entstehen viel Nitrophenylglycin und etwas Nitrophenylglycin-nitranilid, mit o-Nitranilin entsteht dagegen nur sehr wenig o-Nitrophenylglycin (BORSCHKE, TITSINGH, *B.* 40, 5010, 5015). Mit Anthranilsäure entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure (MAUTNER, SUIDA, *M.* 9, 728; Bad. Anilin- u. Sodafabr. D. R. P. 56273; *Frdl.* 3, 281).

Chloressigsäure und namentlich ihr Dampf sind ätzend sauer und zerstören die Oberhaut (R. HOFFMANN, *A.* 102, 8).

Chloressigsäure dient technisch zur Fabrikation von Phenylglycin und Phenylglycin-o-carbonsäure (für künstlichen Indigo). — Verwendung bei der Leimgewinnung: SADIKOW, D. R. P. 168872; *C.* 1906 I, 1858.

Quantitative Bestimmung neben Essigsäure, Di- und Trichloressigsäure: POOL, *C.* 1905 I, 1005.

**Salze der Chloressigsäure.**  $NH_4C_2H_3O_2Cl + C_2H_3O_2Cl + H_2O$ . Lösungswärme: RIVALS, *A. ch.* [7] 12, 507. —  $NH_4C_2H_3O_2Cl$ . Amorphe Masse. Lösungswärme: RIVALS, *A. ch.* [7] 12, 507. Addiert Ammoniak unter Bildung leicht zerfließlicher Produkte. —  $NaC_2H_3O_2Cl$ . Gibt beim Erhitzen Polyglykolid (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 46). Geschwindigkeit der Zersetzung des Salzes durch Wasser: KASTLE, KEISER, *Am.* 15, 476. —  $KC_2H_3O_2Cl + C_2H_3O_2Cl$ . Krystallschuppen. In Wasser schwer löslich (HOFFMANN, *A.* 102, 9). —  $KC_2H_3O_2Cl + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen. In Wasser sehr leicht löslich (HOFFMANN, *A.* 102, 9). Zersetzung durch Wasser bei 100°: KASTLE, KEISER, *Am.* 15, 477. — Kupfersalz. Abhängigkeit der Farbe von der Konzentration der wäbr. Lösung: SIDGWICH, TIZARD, *Soc.* 93, 191. —  $AgC_2H_3O_2Cl$ . Schuppen (aus heißem Wasser). In kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heißem (HOFFMANN, *A.* 102, 10). Löslichkeit in konz. Salpetersäure: HILL, SIMMONS, *Am. Soc.* 31, 825; *Ph. Ch.* 67, 599. Schwärzt sich leicht am Licht (H.). Das trockne Salz verpufft bei 110–120° unter

Bildung von Polyglykolid und Chlorsilber (BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 577). Erhitzt man es mit wenig Wasser, so zerfällt es rasch in Chlorsilber und Glykolsäure; beim Kochen mit viel Wasser wird diese Zerlegung sehr verlangsamt (B., O.). Geschwindigkeit der Zerlegung durch Wasser: KASTLE, *Am.* 14, 586. —  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Äußerst löslich in Wasser und Alkohol (KASTLE, KEISER, *Am.* 15, 473). —  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln. Äußerst löslich in Wasser und Alkohol (KA., KEI., *Am.* 15, 473). —  $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl})_2$ . Krystallinischer Niederschlag (KA., KEI., *Am.* 15, 473). —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Prismatische Krystalle. In kaltem Wasser bedeutend weniger löslich als in heißem (HOF., *A.* 102, 10). —  $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl})_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (WOLFF, *Z. a. Ch.* 45, 113). —  $2\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl})_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Große schwefelgelbe Prismen.  $D^{14}_D$ : 2,748 (CLARKE, OWENS, *B.* 14, 35). —  $\text{FeCl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (?). *B.* Durch Zusammenschmelzen gleicher Teile von Chloressigsäure und kristallisiertem Eisenchlorid (BENRATH, *J. pr.* [2] 72, 231). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol. Zersetzt sich bei 100°.

**Methylester der Chloressigsäure, Methyl-chloracetat**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus Chloressigsäure und Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (HENRY, *B.* 8, 742). Aus Chloracetylchlorid und Methylalkohol (P. J. MEYER, *B.* 8, 1152). Aus Dichlorvinyläthern  $\text{CHCl}:\text{CCl} \cdot \text{O} \cdot \text{R}$  und Methylalkohol (IMBERT, Konsortium f. elektroch. Ind., D. R. P. 212592; *C.* 1909 II, 1024). —  $Kp_{760}$ : 130° (SCHREINER, *A.* 197, 8);  $Kp$ : 129° (P. J. MEYER, *B.* 8, 1152).  $D^{14}_D$ : 1,2570 (PERKIN, *Soc.* 65, 424);  $D^{15}_D$ : 1,22 (HENRY, *B.* 8, 742);  $D^{15}_{15.5}$ : 1,2352 (HENRY, *C. r.* 101, 251);  $D^{20}_D$ : 1,2378 (PERKIN);  $D^{25}_D$ : 1,2326 (PERKIN). Spez. Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 389. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN. Geschwindigkeit der Umsetzung mit Natriumthiosulfat: SLATOR, *Soc.* 87, 486.

**Äthylester, Äthyl-chloracetat**, häufig schlechthin Chloressigester genannt  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Chloracetylchlorid und Alkohol (WILLM, *A.* 102, 109). Aus Glykolsäureäthylester mit Phosphorpentachlorid (HENRY, *A.* 156, 176). Beim Sättigen einer ätherischen Lösung von Diazoessigsäureäthylester mit Chlorwasserstoff (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 429). — *Darst.* 200 g Chloressigsäure, 120 g Alkohol und 25 g Schwefelsäure werden 6 Stunden lang im Wasserbade erwärmt (CONRAD, *A.* 188, 218). Technische Darstellung aus Dichlorvinyl-äthyl-äther  $\text{CHCl}:\text{CCl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  mit der berechneten Menge Wasser: IMBERT, Konsortium f. elektroch. Ind., D. R. P. 209268; *C.* 1909 I, 1785; mit konz. Salzsäure: I., Kons., D. R. P. 210502; *C.* 1909 II, 78; mit Äthylalkohol: I., Kons., D. R. P. 212592; *C.* 1909 II, 1024.

$Kp$ : 144–146° (BRÜHL, *A.* 203, 21);  $Kp$ : 143,7–144,2° (korr.) (PERKIN, *Soc.* 65, 423);  $Kp_{760}$ : 143,5° (WILLM, *A.* 102, 109);  $Kp_{754.2}$ : 144,5–144,9° (R. SCHIFF, *A.* 220, 108);  $Kp_{730}$ : 141–142,5° (PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 696).  $D^{14}_D$ : 1,1749 (P., H.);  $D^{15}_D$ : 1,1749;  $D^{15}_{15.5}$ : 1,1619 (PERKIN, *Soc.* 65, 423);  $D^{20}_D$ : 1,1585 (BRÜHL, *A.* 203, 22);  $D^{14}_{14.5}$ : 0,9925 (R. SCHIFF, *A.* 220, 108).  $n^{20}_D$ : 1,42056;  $n^{25}_D$ : 1,42274;  $n^{27}_D$ : 1,43228 (BRÜHL, *A.* 203, 22). Spez. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 696. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 493,6 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] 12, 531). Spez. Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 389. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 65, 423. Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113.

Zersetzung durch langes Kochen: VANDEVELDE, *C.* 1898 I, 438. Chloressigester reagiert mit Kaliumfluorid unter Bildung von Kaliumchlorid und Glykolsäureäthylester; daneben entstehen geringe Mengen Fluoressigsäureäthylester (SWARTS, *C.* 1903 I, 14). Setzt sich mit Magnesiumjodid in ätherischer Lösung zu Jodessigester und Magnesiumchlorid um (BODROUX, *C. r.* 140, 1597; *Bl.* [3] 33, 833). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Natriumthiosulfat: SLATOR, *Soc.* 87, 486. Kinetik der Reaktion mit Silbernitrat (bimolekulare Reaktion): EULER, *B.* 39, 2729. — Chloressigester liefert mit wäbrigem Ammoniak Chloracetamid (WILLM, *A.* 102, 110), mit alkoholischem Ammoniak erwärmt Glykokollamid, Diglykolamidsäureamid  $\text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$  und Triglykolamidsäureamid  $\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_3$  (HEINTZ, *A.* 148, 177, 190). — Bei der Einw. von Aluminiumamalgam und einer Spur Alkohol entsteht  $\gamma$ -Chloracetessigester (PICHA, DOHT, WEISL, *M.* 27, 1245). Beim Behandeln mit Natrium (und Äther) entsteht Chlor-äthoxyacetessigsäureäthylester (Syst. No. 318) (FITTING, ERLÉNACH, *A.* 269, 14). — Einw. von Natriumäthylat auf Chloressigsäureäthylester: HENRY, *B.* 4, 706; v. WALTHER, *J. pr.* [2] 65, 480. Reaktion zwischen Chloressigester und Dimethylsulfid: LETTS, COLLIE, *J.* 1878, 686. Chloressigester liefert mit Kaliumcyanid Cyanessigsäureäthylester (H. MÜLLER, *A.* 181, 351); daneben entsteht auch Cyan-bernsteinsäureester (ZELINSKY, BITSCHICHIN, *B.* 21, 3399). Beim Erwärmen von Chloressigester mit Rhodankalium in Alkohol entsteht Rhodanessigsäureäthylester (HEINTZ, *A.* 136, 223). Chloressigester reagiert mit Natriumacetessigester unter Bildung von Acetylbernsteinsäurediäthylester (CONRAD, *A.* 188, 218; RACH, *A.* 234, 36). Reagiert mit Natriummalonester unter Bildung von Äthyltricarbonsäuretriäthylester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  (BISCHOFF, *A.* 214, 38), wobei sich, wenn man in Benzollösung arbeitet, kolloidales Natriumchlorid bildet (PAAL, *B.* 39, 1436;

PAAL, KÜHN, *B.* **39**, 2860; vgl. MICHAEL, *B.* **38**, 3217). Chloressigester liefert, mit Methylaminlösung erwärmt, Sarkosin (VOLHARD, *A.* **123**, 262). Mit Dimethylanilin entsteht beim Erhitzen auf  $100^\circ$  in geringer Ausbeute das Chlorid  $(C_6H_5)(CH_3)_2N(Cl) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (SILBERSTEIN, *B.* **17**, 2660). Mit Phenylaminomagnesiumbromid reagiert Chloressigester unter Bildung von Chloracetanilid, mit Phenylaminomagnesiumjodid unter Bildung von Jodacetanilid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2I$  und Jodessigester  $CH_2I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (BODROUX, *C. r.* **140**, 1597; *Bl.* [3] **33**, 833; s. ferner Bo., *C. r.* **141**, 195; *Bl.* [3] **35**, 519). Chloressigester reagiert mit Natriumurethan unter Bildung von N-Chloracetyl-urethan (DIELS, *B.* **36**, 745). Mit Glycinäthylester entsteht N-Chloracetyl-glycinäthylester (DIELS, HEINTZEL, *B.* **38**, 304). Chloressigester liefert mit Äthylmagnesiumbromid nach der GRIGNARDSchen Methode Chlormethyl-diäthylcarbinol  $ClCH_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot OH$  (SÜSSKIND, *B.* **39**, 225) und analog mit Phenylmagnesiumbromid Chlormethyl-diphenylcarbinol (KLAGES, KESSLER, *B.* **39**, 1753). Gibt mit 3 Mol.-Gew. Allyljodid in Äther in Gegenwart von Zink Diallyl-allylomethyl-carbinol  $C_3H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_3H_5)_2$  neben anderen Produkten (A. REFORMATSKI, *B.* **41**, 4091; *C.* **1909** I, 736). Bei der Reaktion zwischen Chloressigester und Ketonen  $R \cdot CO \cdot R'$  in Gegenwart von Zink entstehen Produkte, die bei der Zersetzung mit Wasser  $\beta$ -Oxysäureester  $RR'C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  geben (vgl. REFORMATSKI, *J. pr.* [2] **54**, 469).

**$\beta$ -Chloräthylester der Chloressigsäure**  $C_4H_5O_2Cl = CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus Äthylen und  $Cl_2O$  (MULDER, BREMER, *B.* **11**, 1958). Aus Äthylenchlorhydrin  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH$  und Chloracetylchlorid (HENRY, *Bl.* [2] **42**, 260). — Siedet unzersetzt bei  $197-198^\circ$  (H.). *D.*: 1,317 (H.). — Beim Kochen mit Wasser wird Chloressigsäure gebildet (M., B.). Setzt sich mit Kaliumjodid zu Jodessigsäure- $\beta$ -chloräthylester  $CH_2I \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  um (H.).

**$\beta, \beta$ -Dichloräthylester**  $C_4H_4O_2Cl_2 = CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$ . *B.* Aus Chloracetylchlorid und Dichloräthylalkohol (DELACRE, *Bl.* [2] **46**, 708). — Flüssig.  $Kp_{760}$ :  $215^\circ$  (korr.).  $D^{15}$ : 1,216.

**$\beta, \beta, \beta$ -Trichloräthylester**  $C_4H_3O_2Cl_3 = CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_3$ . *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.-Gew.) Chloracetylchlorid mit (1 Mol.-Gew.) Trichloräthylalkohol (DELACRE, *Bl.* [2] **48**, 710). — Erstarrt nicht im Kältegemisch.  $Kp_{760}$ :  $220^\circ$  (korr.).  $D^{15}$ : 1,25.

**Propylester**  $C_5H_9O_2Cl = CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp_{777,5}$ :  $162,3^\circ$  bis  $162,5^\circ$  (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* **1**, 378);  $Kp_{765}$ :  $161-162^\circ$  (HENRY, *C. r.* **100**, 115);  $Kp_{740}$ :  $161^\circ$  (SCHREINER, *A.* **197**, 8). *D.*: 1,1096 (H.). Spez. Wärme: R. SCH., *Ph. Ch.* **1**, 389.

**Isopropylester**  $C_5H_9O_2Cl = CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Flüssig.  $Kp_{760}$ :  $149^\circ$ ;  $D^{16}$ : 1,0944 (STEINLEN, *C.* **1897** II, 659).

**Butylester**  $C_6H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp$ :  $175^\circ$ ;  $D^0$ : 1,103;  $D^{15}$ : 1,081 (GEHRING, *Bl.* [2] **46**, 147).

**Isobutylester**  $C_6H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Flüssig.  $Kp_{760}$ :  $170^\circ$ ;  $D^{15}$ : 1,0675 (STEINLEN, *C.* **1897**, II, 659).

**Ester des linksdrehenden Amylalkohols** (vgl. Amylalkohol Bd. I, S. 385)  $C_7H_{13}O_2Cl = CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{721,7}$ :  $188-191^\circ$ ;  $D^{20}$ : 1,055;  $n_D^{20}$ : 1,4329 bei  $21,8^\circ$  (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 288). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf optisch reinen Amylalkohol durch Umrechnung)  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+4,49^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+4,38^\circ$  (GUYE, *Bl.* [3] **25**, 349.  $[\alpha]_D$  bei verschiedenen Temperaturen: GUYE, ASTON, *C. r.* **124**, 196).

**Isomylester**  $C_7H_{13}O_2Cl = CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{751,5}$ :  $190^\circ$ ;  $D^0$ : 1,063 (HUGOUNENQ, *Bl.* [2] **45**, 329).

**Ester des Methylhexylcarbinols**  $C_{10}H_{19}O_2Cl = CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ .  $Kp$ :  $234^\circ$ ; *D.*: 0,9904 (GEHRING, *Bl.* [2] **47**, 960).

**Allylester**  $C_5H_9O_2Cl = CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ .  $Kp_{765,5}$ :  $163,7-164^\circ$ . Spez. Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* **1**, 386.

**Chlormethylester**  $C_3H_5O_2Cl = CH_2Cl \cdot CO_2 \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus Chloracetylchlorid und polymerem Formaldehyd bei  $100^\circ$  in Gegenwart von etwas  $ZnCl_2$  neben Methyl-bis-chloracetat (DESCUDÉ, *C. r.* **136**, 1565). Bei der Elektrolyse der Chloressigsäure (KAUFLEDER, HERZOG, *B.* **42**, 3864). — Farblose bewegliche Flüssigkeit.  $Kp$ :  $155-160^\circ$ ;  $Kp_{760}$ :  $82-83^\circ$ ;  $D^{15}$ : 1,420 (D.). Löslich in den organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (D.). — Wird durch Wasser langsam, durch Alkalien sofort in Salzsäure, Chloressigsäure und Formaldehyd, durch siedenden Alkohol in Salzsäure, Chloressigsäure und Formaldehyddiäthylacetal zerlegt (D.).

**Bis-chloracetat des Chloralhydrats, Trichloräthyliden-bis-chloracetat**  $C_6H_5O_4Cl_2 = (CH_2Cl \cdot CO_2)_2CH \cdot CCl_3$ . *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von wasserfreiem Chloral und Chloressigsäure am Rückflußkühler (GABUTTI, *G.* **30** I, 254). — Farbloses Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther.

**Gemischtes Anhydrid der Chloressigsäure und Essigsäure**  $C_4H_5O_3Cl = CH_3Cl \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Natriumacetat und Chloracetylchlorid (ANTHOINE, *J.* 1883, 1032). — Kp: 168–170° (Zers.); Kp<sub>10</sub>: 120°. D<sub>20</sub>: 1,201.

**Chloressigsäure-anhydrid, symm. Dichloracetanhydrid**  $C_4H_4O_3Cl_2 = CH_2Cl \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Bei der Destillation von Chloressigsäure mit Phosphorsäureanhydrid im Vakuum (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 27, 2949). Durch allmähliches Eintragen von 40 g Natriumcarbonat, das nur Spuren Wasser enthält, in 115 g Chloracetylchlorid und 10-stündiges Kochen (PATTERSON, *B.* 38, 211). — Prismen (aus Benzol). F: 46° (B., W.). Kp<sub>116</sub>: 163°; Kp<sub>82</sub>: 149°; Kp<sub>24</sub>: 126° (P.); Kp<sub>10</sub>: 109–111° (B., W.). Leicht löslich in der Kälte in Äther und Chloroform, schwerer in Benzol, sehr schwer in Ligroin (B., W.). — Gibt mit Pottasche Polyglykolid (B., W.).

**Bis-[chloracetyl]-peroxyd**  $C_4H_4O_4Cl_2 = CH_3Cl \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus Chloracetylchlorid und 3%iger Wasserstoffsuperoxyd-Lösung in Gegenwart von Natriumacetat unter gutem Kühlen und Schütteln (VANINO, UHLEFELDER, *B.* 33, 1043). — Nadeln. F: 36°. Zersetzt sich bei 85°. Löslich, außer in Gasolin. Verpufft beim Erhitzen nur schwach; explodiert aber durch Druck oder Schlag sehr heftig. — Wird von konz. Säuren nicht zur Explosion gebracht, wohl aber durch Aluminium, Schwefel, Bleisuperoxyd oder Kaliumdicarbonat. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Entwicklung von Ozongeruch.

**Chloräthanoylchlorid, Chloracetylchlorid**  $C_2H_3OCl_2 = CH_3Cl \cdot COCl$ . *B.* Aus Acetylchlorid und Chlor im Sonnenlicht (WURTZ, *A. ch.* [3] 49, 60). Durch Chlorieren von Acetylchlorid bei Gegenwart von Jod (JAZUKOWITSCH, *Z.* 1868, 234). — *Darst.* Man läßt Phosphor-trichlorid auf Chloressigsäure bei 100° tropfen (DE WILDE, *A.* 130, 372). Man leitet trocknen Chlorwasserstoff über ein Gemisch von 100 g Chloressigsäure und 150 g Phosphorsäureanhydrid bei ca. 200° (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc.* 73, 190). — Kp: ca. 105°; D<sub>0</sub>: 1,495 (Wu.). — Liefert mit Wasser Chloressigsäure (Wu.); Wärmetönung bei dieser Zersetzung: RIVALS, *Bl.* [3] 13, 660; *A. ch.* [7] 12, 543. Gibt mit Ammoniak Chloracetamid (Wu.). Setzt sich mit Alkohol zu Chloressigsäureester um (Wu.). Reagiert mit Cyanessigsäureester und Natrium in ätherischer Lösung unter Bildung von Chloracetyl-cyanessigsäure-äthylester (BENARY, *B.* 41, 2401). Gibt mit Natrium-malonester das Natriumsalz des Tetron- $\alpha$ -carbonsäureäthylesters  $C(OH):C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2$  (Syst. No. 2620) und eine Ver-

bindung  $C_9H_{12}O_5$  (B., *B.* 40, 1080). Liefert mit  $\beta$ -Aminocrotonsäureester in Gegenwart von Pyridin  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -chloracetyl-crotonsäureester  $CH_3 \cdot C(NH_2):C(CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 287) (B., *B.* 42, 3916), analog mit Aminopentenon  $CH_3 \cdot C(NH_2):CH \cdot CO \cdot CH_2$  die Verbindung  $CH_3 \cdot C(NH_2):C(CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO \cdot CH_3$  (Syst. No. 100) (B., *B.* 42, 3919). Bildet mit 3 Mol.-Gew. Methylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung bei genügend langer Einw. Methylisopropylcarbinol  $(CH_3)_2CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  (HENRY, *C. r.* 145, 24); eben dieses entsteht auch bei der Einw. von Zinkdimethyl (BOGOMOLEZ, *A.* 209, 86). Chloracetylchlorid kondensiert sich mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Phenacylchlorid  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Cl$  (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 507), analog mit m-Dichlorbenzol zu o-p-Dichlorphenacylchlorid (KUNCKELL, *B.* 40, 1703).

Verbindung  $CH_3Cl \cdot COCl + AlBr_3$ . *B.* Aus  $AlBr_3$  und Chloracetylchlorid (KÖHLER, *Am.* 27, 255). — Hellgelbe Platten, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

**Chloracetylbromid**  $C_2H_3OClBr = CH_3Cl \cdot COBr$ . *Darst.* Zu 94 Tln. Chloressigsäure und 15 Tln. rotem Phosphor bringt man allmählich 160 Tle. Brom (DE WILDE, *A.* 132, 174; GAL, *C. r.* 58, 1010; *A.* 132, 180). — Kp: 127° (W.), 133–135° (G.). D<sub>0</sub>: 1,913 (W.).

**Chloräthanamid, Chloracetamid**  $C_2H_4ONCl = CH_3Cl \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Chloracetylchlorid und trockenem Ammoniakgas (WILLM, *A.* 102, 110). Aus Chloressigsäuremethylester mit wäbr. Ammoniak in der Kälte (HENRY, *R.* 24, 165 Anm. 3). Aus Chloressigsäure-äthylester und Ammoniak (WILLM, *A.* 102, 110; MENSCHUTKIN, JERMOLAJEW, *Z.* 1871, 5; BAUER, *A.* 229, 165). — *Darst.* Durch 15 Minuten langes Schütteln unter Kühlung von 1 Volum Chloressigsäure mit 2 Volumen konz. Ammoniak (SCHOLL, *B.* 29, 2417; vgl. TRÖGER, HILLE, *J. pr.* [2] 71, 204 Anm. 1). — Monoklin-prismatische (BODEWIG, *Z. Kr.* 5, 554) Kristalle. F: 119,5° (MENSCHUTKIN, JERMOLAJEW), 116° (BAUER). Kp<sub>745</sub>: 224–225° (Zers.) (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 734). Löslich in 10 Tln. Wasser bei 24° und in 10,5 Tln. absolutem Alkohol bei 24°, sehr wenig löslich in Äther (WILLM, *A.* 102, 111). Ebullioskopisches Verhalten in Benzol und in Chloroform: MELDRUM, TURNER, *Soc.* 93, 888. Molekulare Verbrennungswärme: 242,63 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] 12, 526). Leitfähigkeit in verflüssigtem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* 27, 194. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid Chloracetonitril  $ClCH_2 \cdot CN$  (BAUER, *A.* 229, 165; STEINKOFF, *B.* 41, 2541). Reagiert mit Phosphorpentachlorid bei 60° bei Ausschluß von Feuchtigkeit unter Bildung der

Verbindung  $CH_3Cl \cdot CCl_2 \cdot N \cdot POCl_2$  (STEINKOFF, BENEDEK, *B.* 41, 3579; vgl. WALLACH, *A.* 184, 30). Liefert mit Brom und Kalilauge Chlormethyl-chloracetyl-harnstoff  $ClCH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$  (A. W. HOFMANN, *B.* 18, 2735). Gibt bei der Einw. von 30%igem wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur Glycinamid, bei der Einw. von alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° neben Glycinamid die Verbindungen  $NH(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$  und  $N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_3$  (SCHENCK, *Ar.* 247, 508). Setzt sich mit Natriumjodid in kochendem Alkohol zu Jodacetamid und Natriumchlorid um (v. BRAUN, *B.* 41, 2144). Liefert beim Kochen mit einer alkoholischen Selencyankaliumlösung Selencyanacetamid (FRERICHS, *Ar.* 241, 198). Gibt mit benzolsulfinsäurem Natrium Benzolsulfonacetamid  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (TRÖGER, HILLE, *J. pr.* [2] 71, 204 Anm. 1). Vereinigt sich mit Dimethylanilin zu  $(CH_3)_2(C_6H_5)NCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (SILBERSTEIN, *B.* 17, 2662). Einw. auf Schwefelfarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 134177; *C.* 1902 II, 775. —  $Hg(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$ . *B.* Beim Schütteln von  $HgO$  mit einer wäßr. Lösung von Chloracetamid (MENSCHUTKIN, JERMOLAJEW, *Z.* 1871, 5). Nadeln. Zersetzt sich bei 170° (M., J.), bei 185–190° (FRANCESCONI, DE PLATO, *G.* 33 I, 228). In siedendem Wasser sehr schwer löslich, in kaltem fast gar nicht (M., J.).

Verbindung von Chloracetamid mit Hexamethylentetramin s. Bd. I, S. 589.

**N-Oxymethyl-chloracetamid, N-Methylol-chloracetamid**  $C_3H_5O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 2 g Monochloracetamid, 2 g Formaldehyd von 40% und 0,5 g konz. Salzsäure (EINHORN, LADISCH, *A.* 343, 280; *E.*, D. R. P. 162395; *C.* 1905 II, 728). — *Darst.* Aus 81 g Formaldehyd von 40%, 100 g Chloracetamid und 2 g Kaliumcarbonat beim Erwärmen (EINHORN, MAUERMAYER, *A.* 343, 282). — Prismen (aus Aceton) oder Blätter (aus Benzol). Schmilzt bei 102° nach vorherigem Erweichen bei 91° (*E.*, M.). Chromsäuremischung oxydiert zu N-Formylchloracetamid (*E.*, M.). Spaltet beim Kochen mit Wasser Formaldehyd ab (*E.*, M.). Geht in Gegenwart von konz. Schwefelsäure unter Abspaltung von Formaldehyd in Methylenbischloracetamid (s. u.) über (*E.*, M.). Kondensiert sich in Gegenwart von Säuren mit aromatischen Verbindungen zu N-chloracetylierten Benzylaminen und Xylendiaminen (*E.*, M.; *E.*, D. R. P. 156398; *C.* 1905 I, 55); so entsteht z. B. mit Zimtsäure in konz. Schwefelsäure bei höchstens 50° m- und p-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure  $HO_2C \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$  (*E.*, GÖTTLER, *B.* 42, 4840), mit Hydrochinon die Verbindung  $(HO)_2C_6H_2(CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$ .

Verbindung von N-Oxymethylchloracetamid mit Hexamethylentetramin s. Bd. I, S. 589.

**Methylen-bis-chloracetamid**  $C_3H_5O_2N_2Cl_2 = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus N-Oxymethyl-chloracetamid und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (EINHORN, MAUERMAYER, *A.* 343, 284). — Blätter (aus Alkohol). *F.*: 175°. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwer in Äther und Benzol. — Wird von Alkali zersetzt.

**N-Formyl-chloracetamid**  $C_3H_5O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Aus N-Oxymethyl-chloracetamid durch Oxydation mit Chromsäuremischung (EINHORN, MAUERMAYER, *A.* 343, 283). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 89–90°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Reizt in Lösung oder in Dampfform die Schleimhäute stark.

**N-Acetyl-chloracetamid, Chlor-diacetamid**  $C_4H_7O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Chloracetonitril mit Eisessig auf 130° oder von Chloressigsäure und Acetonitril auf 135–140° (KÖNIG, *J. pr.* [2] 69, 15). — Blättchen (aus Benzol). *F.*: 105° bis 106°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Wasser, Alkohol, Aceton und heißem Benzol, schwer in Äther, Ligroin und Petroläther.

Über eine bei 195–196° schmelzende Verbindung, die bei der Einwirkung von Stickstoffsulfid auf Chloressigsäure entsteht und als Chlordiacetamid aufgefaßt ist, s. FRANCIS, *Soc.* 87, 1839.

**Symm. Dichlor-diacetamid**  $C_4H_7O_2NCl_2 = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen von Chloressigsäure und Chloracetonitril 3 Stunden im Einschmelzrohr auf 135–140° (KÖNIG, *J. pr.* [2] 69, 11) oder 48 Stunden auf 105° (BERGELL, *H.* 51, 208; *B.*, FEIGL, *H.* 54, 269). Aus Chloracetimidchlorid und Wasser (TRÖGER, LÜNING, *J. pr.* [2] 69, 352). — Nadeln (aus Aceton) (*B.*). *F.*: 195° (*B.*, T., L.); *F.*: 189° (Zers.) (*K.*). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Ligroin, Chloroform und Petroläther, fast unlöslich in Äther (*K.*). — Liefert bei der Zinkstaubdestillation Pyrrol (FINGER, *J. pr.* [2] 74, 153). Gibt beim Kochen mit Alkohol Chloressigester und Chloracetamid (*K.*). Reizt die Nasenschleimhaut nicht (*T.*, L.).

**Chloracet-chloramid**  $C_3H_5ONCl_2 = CH_2Cl \cdot CO \cdot NHCl$ . *B.* Aus dem Quecksilberchloracetamid in Chloroform beim Durchleiten von trockenem Chlorgas (FRANCESCONI, DE PLATO, *G.* 33 I, 231). — Platten. *F.*: 68–69°. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Chloracet-bromamid**  $C_3H_5ONClBr = CH_2Cl \cdot CO \cdot NHBr$ . *B.* Aus dem Quecksilberchloracetamid durch Einw. von Brom (2 Mol.-Gew.) in Chloroform (FRANCESCONI, DE PLATO,

G. 33 I, 228). — Weiße Krystalle. F: 61–63°. Löslich in Äther unter Zersetzung, leicht löslich in Wasser.

**N-Chloracetyl-phosphamidsäure-dichlorid**  $C_2H_3O_2NCl_3P = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot POCl_2$ . B. Bei der Einw. von Luftfeuchtigkeit auf [ $\alpha$   $\beta$ -Dichlor-äthyliden]-phosphamidsäure-dichlorid (s. u.) (STEINKOPF, BENEDEK, B. 41, 3579; vgl. WALLACH, A. 184, 31). — Krystalle (aus Benzol).

**Chloracetimidchlorid**  $C_2H_3NCl_2 = CH_2Cl \cdot CCl : NH$ . B. Aus Chloracetonitril und Chlorwasserstoff (TRÖGER, LÜNING, J. pr. [2] 69, 352). — Warzenförmige Krystalle. — Bei der Einw. von Wasser entsteht Dichlordiacetamid.

[ $\alpha$   $\beta$ -Dichlor-äthyliden]-phosphamidsäure-dichlorid  $C_2H_2ONCl_3P = CH_2Cl \cdot CCl : N \cdot POCl_2$ . B. Aus Chloracetamid und  $PCl_5$  bei 60° (STEINKOPF, BENEDEK, B. 41, 3579; vgl. WALLACH, A. 184, 30). — Flüssig; zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. — Geht beim Stehen an feuchter Luft in Chloracetyl-phosphamidsäuredichlorid  $CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot POCl_2$  über.

**Chloräthannitril, Chloracetonitril, Chlormethylecyanid**  $C_2H_3NCl = CH_2Cl \cdot CN$ . Darst. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Chloracetamid mit 1 Mol.-Gew.  $P_2O_5$  im Vakuum (SCHOLL, B. 29, 2417; STEINKOPF, B. 41, 2541; vgl. BISSCHOPINCK, B. 6, 732; BAUER, A. 229, 166). — Stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 123–124° (Bl.); Kp: 126–127° (Zers.) (ENGLER, B. 6, 1003).  $D^{12}_4$ : 1,204 (Bl.);  $D^{20}$ : 1,193 (E.). — Beim Einleiten von HCl unter Ausschluss von Feuchtigkeit entsteht ein sehr labiles HCl-Additionsprodukt, welches beim Stehen spontan in Chloracetimidchlorid  $CH_2Cl \cdot CCl : NH$  umgelagert wird (TRÖGER, LÜNING, J. pr. [2] 69, 351). Beim Einleiten von Bromwasserstoff in Chloracetonitril scheint eine Verbindung  $(CH_2Cl \cdot CN)_2HBr$  zu entstehen (T., L.). Chloracetonitril liefert mit Hydroxylamin Chloräthenyl-amidoxim  $CH_2Cl \cdot C(NH_2) : (N \cdot OH)$  (STEINKOPF, BOHRMANN, B. 40, 1637). Gibt mit Chloressigsäure im geschlossenen Rohr bei 110° Dichlor-diacetamid  $(ClCH_2 \cdot CO)_2NH$  (BERGELL, H. 51, 208). Liefert beim Erhitzen mit den Kaliumsalzen der Fettsäuren die entsprechenden Fettsäureester des Glykolsäurenitrils  $R \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$  (HENRY, DEWAIL, C. 1904 II, 1377; H., R. 24, 166). Reagiert mit Benzolsulfonsäure unter Bildung von Benzolsulfonacetonitril  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$  (TRÖGER, HILLE, J. pr. [2] 71, 225). — Verbindung  $CH_2Cl \cdot CN + 2AlCl_3$ . Krystalle. F: ca. 38°. Sehr leicht löslich in Benzol (GENVRESSE, Bl. [2] 49, 342).

**Chloracethydroxamsäure**  $C_2H_4O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $CH_2Cl \cdot C : (N \cdot OH) \cdot OH$ . B. Bei 2-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Chloracetamid und salzsaurem Hydroxylamin im Wasserbade (FRANCESCO, BASTIANINI, G. 34 I, 430). — Blättchen (aus Benzol). F: 108° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem, sehr leicht löslich in siedendem Benzol, kaltem Alkohol, Wasser, Äther. Reduziert FEHLINGSche Lösung, zeigt schwach saure Reaktion und gibt mit Kupferacetat einen grünen Niederschlag. Färbt  $FeCl_3$ -Lösung rot.

**Chloräthenyl-amidoxim**  $C_2H_3ON_2Cl = CH_2Cl \cdot C : (N \cdot OH) \cdot NH_2$ . B. Aus Chloracetonitril und Hydroxylamin in Wasser (STEINKOPF, BOHRMANN, B. 40, 1637). — Nadeln (aus Benzol). F: 91–92° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, schwer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Reduziert kochende alkalische Quecksilberchloridlösung. Die wäßr. Lösung färbt sich mit heißer verdünnter Natronlauge grün, mit Eisenchlorid braunrot, mit konz. Nickelsulfatlösung oliv, beim Erhitzen braun. —  $C_2H_3ON_2Cl + HCl$ . Krystallinisch. F: 116–118°.

**Chloressigsäure-phosphid**  $C_2H_4OClP = CH_2Cl \cdot CO \cdot PH_2$ . B. Beim Einleiten von Phosphorwasserstoff  $PH_3$  in Chloracetylchlorid (STEINER, B. 8, 1179). — Pulver. — Zerfällt in feuchtem Zustande langsam in Phosphorwasserstoff und Chloressigsäure.

**Difluorchloressigsäure**  $C_2HO_2ClF_2 = CF_2Cl \cdot CO_2H$ . B. Aus wasserfreier Difluoressigsäure und Chlor im direkten Sonnenlicht (SWARTS, C. 1906 I, 1237; R. 25, 245). Aus dem entsprechenden Chlorid (s. u.) mit Wasser (S., C. 1907 II, 581; R. 27, 131). — Krystalle, an der Luft rauchend. F: 22,9°. Kp: 121,5°. Elektrische Leitfähigkeit: S., R. 25, 246. — Kaliumsalz. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser (S., C. 1906 I, 1237; R. 25, 249). —  $NaC_2O_2ClF_2$ . Hygroskopische Tafeln (aus Benzol + Alkohol) (S., C. 1906 I, 1237; 1907 II, 581; R. 25, 249; 27, 142). —  $Ba(C_2O_2ClF_2)_2$ . Weiß, krystallinisch, hygroskopisch. Wird beim Erwärmen mit wäßr. Natronlauge unter Bildung von Oxalsäure zersetzt (S., C. 1906 I, 1237; R. 25, 249). — Silbersalz. Krystallinisch. Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Chlorsilber und oxalsaurem Silber (S., C. 1906 I, 1237; R. 25, 249).

**Äthylester der Difluorchloressigsäure**  $C_4H_5O_2ClF_2 = CF_2Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz der Difluorchloressigsäure mit Alkohol (SWARTS, C. 1906 I, 1237; R. 25, 250). Aus Difluorchloressigsäurechlorid und Alkohol (S., C. 1907 II, 581; R. 27, 132). — Kp: 97°.  $D^{20}_4$ : 1,252.

**Difluorchloracetylchlorid**  $C_2OCl_2F_2 = CF_2Cl \cdot COCl$ . *B.* Aus 2,2-Difluor-äthanol-(1) und Chlor im Sonnenlicht, neben anderen Produkten (SWARTS, *C.* 1907 II, 581; *R.* 27, 128). — Farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Kp: 34°.

**Polymeres Difluorchloracetylchlorid**  $(C_2OCl_2F_2)_n = (CF_2Cl \cdot COCl)_n$ . *B.* Bei der Einw. von Chlor auf 2,2-Difluor-äthanol-(1) im Sonnenlicht, neben anderen Produkten (SWARTS, *C.* 1907 II, 581; *R.* 27, 128). — Bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 134°. Schwerer als Wasser. Geht bei der Destillation teilweise in das monomolekulare Difluorchloracetylchlorid über. Langsam löslich in Wasser unter Zersetzung, leicht in Alkohol unter Bildung des Äthylesters der Difluorchloressigsäure. Gibt mit Ammoniak Difluorchloracetamid.

**Difluorchloracetamid**  $C_2H_5ONClF_2 = CF_2Cl \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Difluorchloressigsäure-äthylester und alkoholischem Ammoniak (SWARTS, *C.* 1907 II, 581; *R.* 27, 137). Aus dem polymeren Difluorchloracetylchlorid in Benzol mit Ammoniak (S.). — Tafel (aus Chloroform). F: 78,5°. Kp<sub>18</sub>: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser, schwer in kaltem Chloroform, unlöslich in Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck.

**Dichloräthansäure, Dichloressigsäure**  $C_2H_2O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Acetylen und unterchloriger Säure bei 75–80° (WITTORF, *Jk.* 32, 112; *C.* 1900 II, 29). Perchlor-äthylen und Natriumalkoholat geben bei 120° Dichloressigester:  $CCl_2 \cdot CCl_2 + C_2H_5 \cdot ONa + H_2O = CHCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + NaCl + HCl$  (E. FISCHER, GEUTHER, *J.* 1864, 316). Ebendieser entsteht in geringer Menge beim Chlorieren von Alkohol (ALTSCHUL, V. MEYER, *B.* 26, 2757). Dichloressigsäure entsteht beim Behandeln von Monochloressigsäure mit Chlor (MAUMENÉ, *C. r.* 59, 84; *Bl.* [2] 1, 417; *A.* 133, 154), sowie beim Chlorieren von Essigsäure in Gegenwart von Jod (MÜLLER, *A.* 133, 159). Durch Oxydation von Dichloracetaldehyd mit Salpetersäure (PATERNO, *J.* 1869, 503). Aus Chloral und Cyankaliumlösung, neben Blausäure:  $CCl_3 \cdot CHO + KCN + H_2O = CHCl_2 \cdot CO_2H + KCl + HCN$  (WALLACH, *A.* 173, 295); wendet man alkoholische Lösungen an, so erhält man Dichloressigsäureäthylester (W., *A.* 173, 289); bei dieser Reaktion bildet sich zunächst Chloralcyanhydrin und alsdann durch HCl-Abgabe  $CCl_2 \cdot C(OH) \cdot CN$  oder das ihm tautomere Dichlorbrenztraubensäurenitril  $CHCl_2 \cdot CO \cdot CN$ , die bei der Hydrolyse bzw. Alkoholyse Dichloressigsäure bzw. deren Ester und HCN liefern (KÖTZ, *C.* 1909 II, 2136; vgl. WALLACH, *B.* 10, 2120). Dichloressigsäure entsteht auch beim Erwärmen von Trichlormilchsäure oder deren Äthylester mit überschüssigem Baryt oder Natron (PINNER, *B.* 18, 757). Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von Phloroglucin, neben symm. Tetrachloraceton (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 132; ZINCKE, KEGEL, *B.* 22, 1476) und beim Behandeln von Hexachlor-triketo-hexamethylen

$CCl_2 \cdot CO \cdot CCl_2$  mit  $CO \cdot CCl_2 \cdot CO$  mit Wasser, neben symm. Tetrachloraceton (ZINCKE, KEGEL, *B.* 22, 1470, 1474). Bei der Einw. einer konz. Lösung von Natriumhypochlorit auf Pyttol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 1764). — *Darst.* Man kocht 84 g Ferrocyanalkium, 50 g Chloralhydrat und 250 g Wasser 1–2 Stunden am Kühler, filtriert, wäscht mit 200 ccm kochendem Wasser und kocht weiter, bis alles Ferrocyanalkium zerlegt ist; hierauf wird zur Trockne verdampft und das dichloressigsäure Kalium mit Alkohol ausgezogen (WALLACH, *B.* 10, 1526); man trocknet es und zerlegt es in einer Röhre durch Chlorwasserstoff (WALLACH, *B.* 9, 1212).

**Flüssig.** Erstarrt bei +10,8° (PICKERING, *Soc.* 67, 667). — Kp: 189–191° (WALLACH, *B.* 9, 1213). Kp<sub>760</sub>: 194,42° (LUGININ, *A. ch.* [7] 27, 117). Kp<sub>104</sub>: 144°; Kp<sub>71</sub>: 125°; Kp<sub>21</sub>: 99° (PATTERSON, *B.* 38, 213). — D: 1,5843 (PERKIN, *Soc.* 65, 422). D<sub>15,5</sub>: 1,5724 (PERKIN, *Soc.* 69, 1172). D<sub>15</sub>: 1,5216 (MAUMENÉ, *Bl.* [2] 1, 419). D<sub>15</sub>: 1,5707; D<sub>25</sub>: 1,5604 (PERKIN, *Soc.* 65, 422). D<sub>20</sub>: 1,5163 (PERKIN, *Soc.* 69, 1172). — Wärmetönung beim Lösen in Wasser: PICKERING, *Soc.* 67, 678. Spez. Gew. wäßr. Lösungen bei 25° und 35°: DRUCKER, *Ph. Ch.* 52, 652. Kryoskopisches Verhalten in Wasser und in Glycerin-Wasser-Gemischen: WILDERMAN, *Ph. Ch.* 46, 45. Kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 61, 286. — Kompressibilität: DRUCKER, *Ph. Ch.* 52, 659. Oberflächenspannung: D., *Ph. Ch.* 52, 648. Absorption durch Kohle: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* 57, 433. — Schmelzwärme: PICKERING, *Soc.* 67, 675. Spez. Wärme, latente Verdampfungswärme: LUGININ, *A. ch.* [7] 27, 112, 126. — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 65, 422; 69, 1236. Dissoziationskonstante  $k$ : 0,0514 bei 25° (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 177), 0,0515 bei 18° (DRUCKER, *Ph. Ch.* 49, 567). Dissoziationswärme: v. STEINWEHR, *Ph. Ch.* 38, 198. Molekulare Leitfähigkeit bei 25°: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* 15, 5. Leitfähigkeit in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 61, 300. Leitfähigkeit in Methylalkohol und in Aceton: MORELLO, *G.* 30 I, 257; in wasserfreiem Äthylalkohol: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* 15, 5. Leitfähigkeit unvollständig neutralisierter Lösungen: BRUNI, *Z. El. Ch.* 14, 704, 732. Grad der

Farbveränderung von Methylorangefärbung als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 165.

Das Natriumsalz gibt bei der Elektrolyse in wäbr. Lösung an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Kohlensäure, Kohlenoxyd, wenig Sauerstoff (aus der Zersetzung des Wassers) (TRÖGER, EWERS, *J. pr.* [2] **58**, 125) und Dichloressigsäuredichlormethylester ( $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot (\text{HCl})_2$  (KAUFLE, HERZOG, *B.* **42**, 3870). Dichloressigsäure wird beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° langsam, rascher bei Gegenwart von Natrium- oder Bariumhydroxyd zersetzt (BECKURTS, OTTO, *B.* **14**, 582, 583). Beim Erhitzen von dichloressigsäurem Silber mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser entsteht Glyoxylsäure (B., O., *B.* **14**, 579). Beim Erhitzen von Dichloressigsäure mit Stickstoffsulfid  $\text{N}_4\text{S}_4$  entsteht Dichloracetamid (FRANCIS, *Soc.* **87**, 1839). Hydroxylamin erzeugt Isonitroso-essigsäure (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 294). — Geschwindigkeit der Veresterung beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 80°: PRAGER, *Am. Soc.* **30**, 1911; *Ph. Ch.* **66**, 296. Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure: GOLDSCHMIDT, SUNDE, *B.* **39**, 715; G., UDBY, *Ph. Ch.* **60**, 747; G., *Z. El. Ch.* **15**, 4. Dichloressigsäure liefert mit Dibenzalacetonein ein Additionsprodukt von der Zusammensetzung  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O} + \text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , mit Monoanisalacetonein ein solches von der Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (HOOGWERFF, VAN DORP, *C.* **1903** II, 284). Gibt auch mit Benzoesäure, Zimtsäure und Camphersäure Additionsprodukte (HOOG, VAN D., *R.* **21**, 353). Beim Erhitzen von Dichloressigsäure und Anilin in wäbr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diaminostilben-dicarbonensäure und ein Anilinderivat einer dieser Säuren (HELLER, *A.* **332**, 253, 268). Mit o-Toluidin liefert Dichloressigsäure Di-o-toluidinoessigsäure ( $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}$ ) MEYER, *B.* **16**, 925), mit p-Toluidin Tolyisatin-p-tolyimid  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}$  NH

(M., *B.* **16**, 926, 2261; DUISBERG, *B.* **18**, 190).

Quantitative Bestimmung neben Essigsäure, Mono- und Trichloressigsäure: POOL, *C.* **1905** I, 1005.

$\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Blätter (aus Alkohol) (WALLACH, *B.* **9**, 1213; **10**, 1526). Zerfällt bei der trocknen Destillation unter Entstehung von Dichloressigsäure, Kaliumchlorid und Kohlendioxyd und Kohle (FRIEDRICH, *A.* **206**, 254). —  $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Prismen, die sich schnell am Lichte schwärzen (BECKURTS, OTTO, *B.* **14**, 579). Schwer löslich in Wasser. Das trockne Salz zerfällt bei 80° unter Bildung von Silberchlorid, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und einem Öl, das durch Wasseraufnahme in ein Gemisch von Glyoxylsäure und Dichloressigsäure übergeht (B., O., *B.* **14**, 585). Beim Kochen mit wenig Wasser zersetzt sich dichloressigsäures Silber in Silberchlorid, Glyoxylsäure und Dichloressigsäure. —  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2)_2$ . Nadeln (aus absolutem Alkohol). Krystallisiert aus Wasser mit  $3\text{H}_2\text{O}$ . Reichlich löslich in Wasser und siedendem Weingeist (BECKURTS, OTTO, *B.* **14**, 585). —  $\text{Co}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2)_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (MORGAN, CAHEN, *Soc.* **91**, 477). —  $\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2)_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Gelbe Krystalle (CLARKE, OWENS, *B.* **14**, 35).

**Methylester der Dichloressigsäure**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus Dichloressigsäure und Methylalkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (H. MÜLLER, *A.* **133**, 160). Durch Einw. von Chloralhydrat auf Kaliumcyanid in Methylalkohol (WALLACH, *A.* **173**, 299). —  $\text{Kp}_{764.5}^{\circ}: 143.3^{\circ}$  (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* **1**, 378);  $\text{Kp}: 142 - 144^{\circ}$  (W.).  $\text{D}_{20}^{25}: 1.3808$  (HENRY, *C. r.* **101**, 251). Spez. Wärme: R. SCHIFF. — Gibt mit Natrium-malonsäuredimethylester in Methylalkohol den Dicarboxy-tricarbaldehydsäuremethylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$  (ANSCHÜTZ, DESCHAUER, *A.* **347**, 6).

**Äthylester**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CHCl}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Dichloressigsäure und absolutem Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (H. MÜLLER, *A.* **133**, 160). Das Gemisch von dichloressigsäurem Kalium und Kaliumchlorid, welches bei Darstellung der Dichloressigsäure aus Chloralhydrat und Ferrocyanalkalium resultiert, wird mit Alkohol und konz. Schwefelsäure behandelt (WALLACH, *B.* **10**, 1526). Durch Behandlung einer Lösung von Chloralhydrocyanid in absolutem Alkohol mit (1 Mol.-Gew.) möglichst konz. Kalilauge (W., *B.* **10**, 1527). Durch Erhitzen von Perchloräthylen mit Natriumalkoholat auf 100–120° (E. FISCHER, GEUTHER, *J.* **1864**, 316). Beim Chlorieren von Alkohol (ALTSCHUL, V. MEYER, *B.* **26**, 2757). — *Darst.* Man mengt äquivalente Mengen von Chloralhydrocyanid und entwässertem Natriumacetat, übergießt mit Alkohol, erwärmt gelinde und destilliert nach beendeter Reaktion im Dampfstrom (W., *B.* **10**, 2122). — Flüssig.  $\text{Kp}: 158 - 158.2^{\circ}$  (korr.) (PERKIN, *Soc.* **65**, 423);  $\text{Kp}_{764.6}^{\circ}: 157.7^{\circ}$  (R. SCHIFF, *A.* **220**, 108);  $\text{Kp}_{769.5}^{\circ}: 154 - 155^{\circ}$  (ZINCKE, KEGEL, *B.* **22**, 1475);  $\text{Kp}_{768}^{\circ}: 156^{\circ}$  (BRÜHL, *A.* **203**, 22).  $\text{D}_4^{20}: 1.3049$ ;  $\text{D}_{20}^{20}: 1.2856$  (PERKIN, *Soc.* **65**, 423);  $\text{D}_4^{20}: 1.2821$  (B.);  $\text{D}_4^{20}: 1.0915$  (SCH.).  $n_D^{20}: 1.43615$ ;  $n_D^{25}: 1.43860$ ;  $n_D^{30}: 1.44894$  (B.). Mol. Verbrennungswärme: 463.3 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 532). Spez. Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* **1**, 389. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **65**, 423. — Gibt bei Behandlung mit Natrium in ätherischer Lösung oder beim Erhitzen mit Silber Maleinsäurediäthylester (TANATAR, *B.*

**12, 1564).** Erhitzt man Dichloressigsäureäthylester in alkoholischer Lösung mit Kaliumfluorid in einem Glasgefäß, so entstehen Kaliumchlorid, Siliciumfluorid und Glyoxylsäureäthylester (SWARTS, *C.* 1903 I, 14). Dichloressigsäureäthylester liefert beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium dichloressigsäures Kalium und dann Essigsäure und Oxalsäure (CLAUS, *B.* 11, 496, 1044), und mit alkoholischer Kalilauge glatt Glykolsäure und Oxalsäure (CLAUS, *B.* 14, 1066).

**$\beta$ -Chloräthylester**  $C_4H_7O_2Cl = CHCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . *B.* Bei langsamer Einw. von (1 Mol.-Gew.) Dichloracetylchlorid auf (1 Mol.-Gew.) gekühltes Glykolchlorhydrin (DELCRE, *Bl.* [2] 48, 708). —  $Kp_{767}$ : 209–212°.  $D^{15}$ : 1,200.

**$\beta, \beta$ -Dichloräthylester**  $C_4H_6O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$ . *B.* Aus Dichloracetylchlorid und Dichloräthylalkohol (DELCRE, *Bl.* [2] 48, 709). — Flüssig.  $Kp_{756}$ : 223°.  $D^{15}$ : 1,25.

**$\beta, \beta, \beta$ -Trichloräthylester**  $C_4H_5O_2Cl_3 = CHCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_3$ . *B.* Aus (1 Mol.-Gew.) Dichloracetylchlorid und (1 Mol.-Gew.) Trichloräthylalkohol (DELCRE, *Bl.* [2] 48, 710). — Erstarrt nicht im Kältegemisch.  $Kp_{767}$ : 230–231° (geringe Zersetzung).  $D^{15}$ : 1,267.

**Dichlororthoessigsäure-triäthylester**  $C_8H_{16}O_4Cl_2 = CHCl_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Perchloräthylen mit Natriumäthylat auf 100–120°, neben anderen Produkten (E. FISCHER, GEUTHER, *J.* 1864, 317; G., BROCKHOFF, *J.* 1873, 315). —  $Kp$ : 205°. Liefert mit Natriumäthylat NaCl und Diäthoxyessigsäureester (G., BROCKHOFF, *J.* 1873, 315).

**Propylester der Dichloressigsäure**  $C_6H_{10}O_4Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp_{771}$ : 176,7–177° (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 379). Spez. Wärme: SCH., *Ph. Ch.* 1, 389.

**Butylester**  $C_8H_{14}O_4Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp$ : 184°.  $D^{15}$ : 1,169 (GEHRING, *Bl.* [2] 46, 148).

**Isobutylester**  $C_8H_{14}O_4Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp$ : 182–184° (WALLACH, *A.* 173, 300).

**Ester des linksdrehenden Amylalkohols** (vgl. Amylalkohol Bd. I, S. 385)  $C_7H_{14}O_4Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{720,9}$ : 198–200°;  $D^{20}$ : 1,149;  $n_D^{20}$ : 1,4456 (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 289). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf optisch reinen Amylalkohol durch Umrechnung)  $[\alpha]_D^{20}$ : +3,61°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +3,46° (GUYE, *Bl.* [3] 25, 549).

**Ester des Methylhexylcarbinols**  $C_{10}H_{18}O_4Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp$ : 244° (GEHRING, *Bl.* [2] 47, 960).

**Allylester**  $C_6H_8O_4Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ .  $Kp_{765,3}$ : 175,6–175,8° (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 386). Spez. Wärme: SCH., *Ph. Ch.* 1, 389.

**Bis-dichloracetat des Chloralhydrats, Trichloräthyliden-bis-dichloracetat**  $C_6H_4O_4Cl_4 = (CHCl_2 \cdot CO_2)_2CH \cdot CCl_3$ . *B.* Beim Erhitzen von wasserfreiem Chloral mit Dichloressigsäure (GABUTTI, *G.* 30 I, 255). — Öl.  $Kp$ : 230. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther.

**Gemischtes Anhydrid der Dichloressigsäure und des Orthoameisensäuredichlorids, Dichloressigsäure-dichlormethylester**  $C_3H_4O_4Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO_2 \cdot CHCl_2$ . *B.* Bei der Elektrolyse der Dichloressigsäure, neben anderen Produkten (KAUFLER, HERZOG, *B.* 42, 3870). —  $Kp_{33}$ : 93–95°.  $D^4$ : 1,588.

**Gemischtes Anhydrid der Dichloressigsäure und Essigsäure**  $C_4H_4O_5Cl_2 = CHCl_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Natriumacetat und Dichloracetylchlorid (ANTHOINE, *J.* 1883, 1033). — Flüssig.  $Kp$ : 174–176° (Zers.);  $Kp_{110}$ : 125–130°.

**Dichloressigsäure-anhydrid, symm. Tetrachlor-acetanhydrid**  $C_4H_2O_5Cl_4 = CHCl_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CHCl_2$ . *B.* Beim Eintropfen von Dichloracetylchlorid (oder  $POCl_3$ ) auf dichloressigsäures Natrium in Gegenwart von absol. Äther (ANTHOINE, *J.* 1883, 1032). Durch Übergießen von geglühtem, jedoch eine Spur Wasser enthaltendem Natriumcarbonat mit Dichloracetylchlorid und mehrstündiges Kochen (PATTERSON, *B.* 38, 2121). — Flüssig.  $Kp$ : 214–216° (Zers.) (A.);  $Kp_{35}$ : 140° (P.).  $D^{24}$ : 1,574 (A.).

**Dichloräthanoylfluorid, Dichloracetylfluorid**  $C_2HOCl_2F = CHCl_2 \cdot COF$ . *B.* Aus Dichloracetylchlorid und  $SbCl_3F_2$  (SWARTS, *C.* 1903 I, 13). — Farblose, an der Luft unter HF-Entwicklung stark rauchende Flüssigkeit von starkem Geruch.  $Kp$ : 70,5°.  $D^{15}$ : 1,48016.  $n_D^{15}$ : 1,3961. Greift trocknes Glas nicht an.

**Dichloräthanoylchlorid, Dichloracetylchlorid**  $C_2HOCl_2 = CHCl_2 \cdot COCl$ . *B.* Aus Dichloressigsäure und Phosphortrichlorid (OTTO, BECKURTS, *B.* 14, 1618). — Darst. Durch Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über ein erwärmtes Gemisch von 100 g Dichloressigsäure und 150 g Phosphorsäureanhydrid (FRANKLAND, PATTERSON, *Soc. Tr.* 183, 187). — Stechend riechende Flüssigkeit, an der Luft stark rauchend (O., B.).  $Kp$ : 107–108° (O., B.). — Liefert mit Zinkdimethyl ein Reaktionsprodukt, das mit Wasser Dimethylisopropylcarbinol

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  abspaltet (BOGOMOLEZ, A. 209, 82). Gibt mit  $\text{SbCl}_5$  Dichloracetylfluorid (SWARTS, C. 1903 I, 13).

**Dichloräthanamid, Dichlor-acetamid**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ONCl}_2 = \text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . B. Aus Dichloressigsäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak (GEUTHER, J. 1864, 317). Bei 2-tägigem Stehen von Dichlormalonsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak, neben Dichlormalonsäureamid (CONRAD, BRÜCKNER, B. 24, 2994). Aus Pentachloraceton mit Ammoniak:  $\text{CCl}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHCl}_2 + \text{NH}_3 = \text{CHCl}_3 + \text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  (S. CLOEZ, C. r. 53, 1122; A. 122, 120; CH. CLOEZ, A. ch. [6] 9, 194). Durch Einw. von wäbr. Ammoniak auf Tetrachloracetondicarbonsäurediäthylester, neben Dichlormalonsäureamid (DOOTSON, Soc. 75, 171). Aus Hexachlortriketohexamethylen mit Ammoniak (ZINCKE, KEGEL, B. 23, 241). Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Chloralammoniak mit Kaliumcyanid (R. SCHIFF, SPECIALE, G. 9, 338). Aus dem Essigsäureester des Chloralhydrocyanids mit wäbr. Ammoniak (PINNER, FUCHS, B. 10, 1066). — *Darst.* Man schüttelt eine konz. wäbr. Lösung von Chloralhydrocyanid mit wäbr. Ammoniak (P., F.). — Monoklin prismatische (BODEWIG, Z. Kr. 5, 555) Krystalle. F:  $96^\circ$  (G.),  $98^\circ$  (P., F.).  $\text{Kp}_{745}$ : 233–234 (BISSCHOPINCK, B. 6, 734). Sublimierbar, mit Wasserdampf flüchtig (GEUTHER). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und warmem Wasser (SCH., Sp.). Ebullioskopisches Verhalten in Benzol, Äther und Chloroform: MELDRUM, TURNER, Soc. 93, 888. — Mit  $\text{PCl}_5$ , bei Abwesenheit von Feuchtigkeit, entsteht der Körper  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{N}\cdot\text{POCl}_2$  (WALLACH, A. 184, 28). Mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in alkoholischer Lösung entsteht die Verbindung  $\text{S}(\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_4$  (Syst. No. 220) (ULPIANI, CHIEFFI, R. A. L. [5] 15 II, 514).

**Chloral-dichloracetamid**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}_5 = \text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CCl}_3$ . B. Aus Chloral und Dichloracetamid (R. SCHIFF, SPECIALE, G. 9, 340). — Prismen (aus Wasser). F:  $105^\circ$ . Löslich in Alkohol und Äther. — Gibt in alkoholischer Lösung mit Kaliumcyanid Dichloracetamid, Kaliumdichloracetat und Kaliumchlorid.

**N-Chloracetyl-dichloracetamid, asymm. Trichlor-diacetamid**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}_3 = \text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Durch Erhitzen von 10 g Dichloressigsäure und 6 g Chloracetonitril im Einschmelzrohr auf  $130^\circ$  (KÖNIG, J. pr. [2] 69, 12). — Nadelchen (aus Benzol + Ligroin). F:  $98^\circ$ . Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich in kaltem Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin und Petroläther.

**N-Dichloracetyl-phosphamidsäurediäthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NCl}_2\text{P} = \text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus N-Dichloracetyl-phosphamidsäuredichlorid (s. u.) in absolutem Alkohol durch eine absolut-alkoholische Natriumäthylat-Lösung (STEINKOFF, B. 41, 3580). — Nadeln (aus Wasser). F:  $72\text{--}73^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser und Petroläther, ziemlich in Benzol, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther; leicht löslich in verdünnter Natronlauge und Ammoniak. Wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert gefällt. Läßt sich durch Alkali titrieren. Die ammoniakalische Lösung gibt mit  $\text{PtCl}_4$  einen gelben Niederschlag.

**N-Dichloracetyl-phosphamidsäuredichlorid**  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{NCl}_2\text{P} = \text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{POCl}_2$ . B. Aus  $\alpha,\beta$ -Trichloräthyliden-phosphamidsäuredichlorid  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{N}\cdot\text{POCl}_2$  (s. u.) an feuchter Luft (STEINKOFF, B. 41, 3580). — Tafeln (aus Benzol). F:  $112\text{--}113^\circ$ . Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem, sehr leicht in heißem Benzol, Chloroform, schwer in siedendem Ligroin. — Bei der Einw. von Natriumäthylat in absolutem Alkohol entsteht der Diäthylester  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Mit Anilin in Äther entsteht das Dianilid  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Analog reagiert Phenylhydrazin.

**Dichloressigsäureimidchlorid, Dichloracetimidchlorid**  $\text{C}_2\text{H}_2\text{NCl}_3 = \text{CHCl}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{NH}$ . B. Aus Dichloracetonitril und Chlorwasserstoff (WEDDIGE, KÖRNER, J. pr. [2] 31, 176; TSCHERWEN, J. pr. [2] 46, 148). — Nadeln. F:  $140\text{--}145^\circ$ . Unlöslich in Äther, Chloroform, Eisessig. — Zerfällt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf  $130\text{--}140^\circ$  in HCl und dimolekulares Dichloracetonitril.

**$\alpha,\beta$ -Trichloräthyliden-phosphamidsäuredichlorid**  $\text{C}_2\text{HONCl}_2\text{P} = \text{CHCl}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{N}\cdot\text{POCl}_2$ . B. Beim schwachen Erwärmen von Dichloracetamid mit Phosphorpentachlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit (WALLACH, A. 184, 28). — Krystalle. In zugeschmolzenen Röhren unzersetzt haltbar. Nicht unzersetzt destillierbar. — Gibt bei der Einw. von Luftfeuchtigkeit N-Dichloracetylphosphamidsäuredichlorid  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{POCl}_2$  (STEINKOFF, B. 41, 3580). Die Einw. von Anilin führt zu der Verbindung  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (St.).

**Dichloressigsäureimidbromid, Dichloracetimidbromid**  $\text{C}_2\text{H}_2\text{NCl}_2\text{Br} = \text{CHCl}_2\cdot\text{CBr}$ . NH. B. Aus Dichloracetonitril und Bromwasserstoff (TSCHERWEN, J. pr. [2] 46, 149).

**Dichloräthannitril, Dichloracetonitril**  $\text{C}_2\text{HNC}_2\text{N} = \text{CHCl}_2\cdot\text{CN}$ . B. Durch Destillation von Dichloracetamid mit Phosphorsäureanhydrid (BISSCHOPINCK, B. 6, 731). Für die Darstellung arbeitet man am besten bei einem Druck von 200 mm (STEINKOFF, BOHRMANN,

**B. 40**, 1638 Anm.; **St.**, **B. 41**, 2541). — Flüssig. Kp: 112—113°.  $D_{44}^{20}$ : 1,374 (**B.**, **B. 6**, 732). — Gibt mit Hydroxylamin unter guter Kühlung Dichloräthylenamidoxim  $CHCl_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH_2$  bei 60° Oximinoäthylenamidoxim  $CH(N \cdot OH) \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH_2$  (**St.**, **B.**).

Dimolekulares Dichloracetoneitril  $C_2H_2N_2Cl_4 = (C_2HNC_2Cl_2)_2$ . **B.** Beim Erhitzen von Dichloressigsäureimidchlorid im geschlossenen Rohr auf 130—140° (**WEDDIGE, KÖRNER, J. pr.** [2] **31**, 176; **TSCHERWEN, J. pr.** [2] **46**, 151). — Prismen. F: 69—70°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Wasser.

**Dichloräthylenamidoxim**  $C_2H_4ON_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH_2$ . **B.** Aus molekularen Mengen Dichloracetoneitril und Hydroxylamin in Wasser unter Kühlung (**STEINKOPF, BOHRMANN, B. 40**, 1638). — Monokline (**PHILIPP**) Krystalle (aus Benzol). F: 103—104° (**Zers.**). Leicht löslich in Wasser und Alkoholen, sehr wenig in kaltem Ligroin. — Gibt mit Hydroxylamin Oximinoäthylenamidoxim. Wird in wäßr. Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt. Reduziert alkalische  $HgCl_2$ -Lösung bei 100°. Färbt sich mit NaOH oder  $NH_3$  vorübergehend grün. —  $C_2H_4ON_2Cl_2 + HCl$ . Krystallinisch. F: 135° (**Zers.**). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

**Dichloräthylen-acetylamidoxim**  $C_4H_6O_2N_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Wasser). F: 114—115°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer in kaltem Wasser und Benzol, sehr wenig in Ligroin (**STEINKOPF, BOHRMANN, B. 40**, 1639).

**Dichloressigsäure-phosphid**  $C_2H_2OCl_2P = CHCl_2 \cdot CO \cdot PH_2$ . **B.** Durch Einleiten von trockenem  $PH_3$  in Dichloracetylchlorid (**EVANS, VANDERKLEED, Am.** **27**, 142). — Gelblich weißes Pulver (aus Alkohol durch Äther gefällt). Unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther und kaltem Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol ohne Zersetzung. Verkohlt bei 200°, ohne zu schmelzen. — Wird von Wasser bald unter Entwicklung von  $PH_3$  zersetzt.

**Tris-chlormercuri-äthylidenchlorid**  $C_2HCl_3Hg_3 = CHCl_2 \cdot C(HgCl)_3$  (**BILTZ, MUMM, B. 37**, 4422; vgl. **K. A. HOFMANN, B. 37**, 4459). **B.** Durch Einleiten von Acetylen in eine  $NCl$ -haltige  $HgCl_2$ -Lösung (**H.**, **B. 32**, 874). — Weißer Niederschlag. Gibt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure viel Acetaldehyd (**H.**, **B. 32**, 874).

**Fluordichloräthansäure, Fluordichloressigsäure**  $C_2HO_2Cl_2F = CFCl_2 \cdot CO_2H$ . **B.** Aus dem Chlorid oder Fluorid (s. u.) dieser Säure mit Wasser (**SWARTS, Bl.** [3] **13**, 993). — F: ca. -20°. Kp: 162,5°.

**Äthylester**  $C_4H_5O_2Cl_2F = CFCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Kp: 130° (**SWARTS, Bl.** [3] **13**, 992).

**Fluorid, Fluordichloracetylfluorid**  $C_2OCl_2F_2 = CFCl_2 \cdot COF$ . **B.** Entsteht neben Fluordichloracetylchlorid und Trichloracetylchlorid bei 8-stdg. Erhitzen von 150 g Trichloressigsäureanhydrid mit 60 g  $SbF_3$  und 50 g Brom auf 95° (**SWARTS, Bl.** [3] **13**, 992). — Erstreckend riechende Flüssigkeit. Kp: 25—40°.

**Chlorid, Fluordichloracetylchlorid**  $C_2OCl_2F = CFCl_2 \cdot COCl$ . **B.** Siehe oben das Fluorid (**SWARTS, Bl.** [3] **13**, 992). — Kp: ca. 70—75°.

**Amid, Fluordichloracetamid**  $C_2H_3ONCl_2F = CFCl_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Prismatische Tafeln (aus Alkohol). F: 126,5°. Kp: 215° (**SWARTS, Bl.** [3] **13**, 992).

**Trichloräthansäure, Trichloressigsäure**  $C_2HO_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CO_2H$ . **B.** Bei Einw. von Chlor auf unter Wasser befindliches Perchloräthylen im Sonnenlicht:  $CCl_3 \cdot CCl_2 + 2H_2O + Cl_2 = CCl_3 \cdot CO_2H + 3HCl$  (**KOLBE, A. 54**, 182). Durch Chlorierung von Essigsäure im Sonnenlicht (**DUMAS, A. ch.** [2] **73**, 77; **A. 32**, 106). Bei der Zersetzung von Perchloraurensäureäthylester  $ClCO_2 \cdot CCl_3$  mit Wasser (**S. CLOEZ, A. ch.** [3] **17**, 300; **A. 60**, 260). Bei der Zersetzung von Perchloraurensäureäthylester  $CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CCl_3$  mit Wasser (**LAURENT, A. ch.** [3] **10**, 205). Bei Behandlung von Trichloracetylchlorid mit Wasser (**MALAGUTI, A. ch.** [3] **16**, 10; **A. 56**, 270). Bei der Oxydation von Chloral mit rauchender Salpetersäure (**KOLBE, A. 54**, 183; **CLERMONT, C. r.** **73**, 113; **A. 161**, 128), mit salpetriger Säure (**WALLACH, B. 5**, 256), mit Permanganat (**CLERMONT, C. r.** **74**, 1492; **A. 166**, 64) oder mit Kaliumchlorat (**SEUBERT, B. 18**, 3336). — *Darst.* Man schmilzt 165,5 g Chloralhydrat, setzt 63 g höchst konz. Salpetersäure hinzu, gießt das Gemenge in eine offene Schale und destilliert, sobald die Reaktion vorüber ist (nach etwa 1 Stunde), aus einer Retorte (**CLERMONT, A. ch.** [6] **6**, 135; **JUDSON, B. 3**, 782).

Zerfließliche Krystalle (**DUMAS, A. 32**, 108). F: 55° (**CLERMONT, A. ch.** [6] **6**, 137). 57° (**SUDBOROUGH, LLOYD, Soc.** **75**, 476). Erstarrungspunkt: 59,1 (**PICKERING, Soc.** **67**, 675). — Kp: 196,5° (**PICKERING, Soc.** **67**, 681), 195° (**CLERMONT, A. ch.** [6] **6**, 136).  $Kp_{754}$ :

195–195,5° (SUDBOROUGH, LLOYD). —  $D_{15}^{25}$ : 1,617 (DUMAS).  $D_{20,6}^{20,6}$ : 1,6298 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1172).  $D_{15}^{20}$ : 1,6237;  $D_{20}^{20}$ : 1,6186;  $D_{20}^{20}$ : 1,6150;  $D_{100}^{100}$ : 1,6126 (PERKIN, *Soc.* **65**, 422). — Trichloressigsäure löst sich leicht in Wasser (DUMAS). Hydratbildung bei niederen Temperaturen: COLLES, *Soc.* **89**, 1253. Lösungswärme: PICKERING, *Soc.* **67**, 675. Abhängigkeit der Lösungswärme von der Verdünnung: RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 510. Dichten wäbr. Lösungen verschiedener Konzentration bei Zimmertemperatur: ZECCHINI, *G.* **35** II, 73. Dichten wäbr. Lösungen bei 25° und bei 35°: DRUCKER, *Ph. Ch.* **52**, 652. Brechungsexponenten wäbr. Lösungen: ZECCHINI. Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **83**, 1428. Kryoskopisches Verhalten in Wasser: DRUCKER, *Ph. Ch.* **52**, 700; BRUNI, BERTI, *R. A. L.* [5] **9** I, 323, in Stickstofftetroxyd: BRUNI, BERTI; in konz. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 270. Ebullioskopisches Verhalten in Benzol-Lösung: MAMELI, *G.* **33** I, 486. — Kompressibilität: DRUCKER, *Ph. Ch.* **52**, 660. Oberflächenspannung: DR., *Ph. Ch.* **52**, 648. Absorption durch Kohle: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* **57**, 433. — Schmelzwärme: PICKERING, *Soc.* **67**, 675. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 92,8 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] **28**, 569). — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **65**, 422; **69**, 1236. Elektrische Leitfähigkeit: OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 177; RIVALS, *C. r.* **125**, 574; DRUCKER, *Ph. Ch.* **49**, 568; **52**, 696; JONES, JACOBSON, *Am.* **40**, 395; GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* **15**, 5; wegen der sehr stark sauren Natur der Trichloressigsäure ist ihre Dissoziationskonstante nicht mit Sicherheit zu berechnen. Leitfähigkeit in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 270, 295. Leitfähigkeit in wäbr. Methylalkohol: MORELLO, *G.* **30** I, 261. Leitfähigkeit in Alkohol sowie in Alkohol-Benzol-Gemischen: DE KOWALSKI, ZDANOWSKI, *C.* **1904** II, 869. Leitfähigkeit in Aceton: CARRARA, *G.* **27** I, 207; MORELLO, *G.* **30** I, 262. Leitfähigkeit unvollständig neutralisierter Lösungen: BRUNI, *Z. El. Ch.* **14**, 704. Grad der Farbveränderung von Methylorangefärbung als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 165. Zuckerinversionsvermögen: TORRESE, *C.* **1907** I, 875. Geschwindigkeit der Absorption von  $\text{NH}_3$ -Gas durch feste Trichloressigsäure: HANTZSCH, *C.* **1904** II, 281; *Ph. Ch.* **48**, 306. Wärmetönung bei der Neutralisation durch KOH: RIVALS, *C. r.* **125**, 574. — Trichloressigsäure wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen blaßgrünlichgelb (GOLDSTEIN, *B.* **36**, 1979).

Trichloressigsäure zerfällt bei 300° im geschlossenen Rohr unter Bildung von Trichloracetylchlorid, Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (ENGLER, STEUDE, *B.* **26**, 1444). Wird beim Erhitzen mit Resorcin oder Kresol — im letzteren Falle sehr langsam — in Chloroform und Kohlendioxyd, beim Erhitzen mit Thymol oder Phenol in Chlorwasserstoff, Kohlenoxyd und Phosgen gespalten (ANSELMINO, *C.* **1907** I, 339; vgl. BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **41**, 1671). Spaltet sich beim Erhitzen mit Anilin in Chloroform und Kohlendioxyd; Geschwindigkeit dieser Reaktion: GOLDSCHMIDT, BRÄUER, *B.* **39**, 109. In gleicher Weise wirken tertiäre Basen (Dimethylanilin, Chinolin, Pyridin) (SILBERSTEIN, *B.* **17**, 2664). Liefert bei der Elektrolyse Trichloressigsäure-trichlormethylester (ELBS, KRATZ, *J. pr.* [2] **55**, 502). Über die pyrogene Zersetzung mittels des elektrischen Stromes vgl. JOIST, LÖB, *Z. El. Ch.* **11**, 942. Wird in wäbr. Lösung durch Kaliumamalgam zu Essigsäure reduziert (MEISENS, *A.* **42**, 111; KOLBE, *A.* **54**, 185), desgl. durch Jodwasserstoffsäure bei 100° (CLERMONT, *A. ch.* [6] **8**, 138). Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in Kohlendioxyd und Chloroform (DUMAS, *A.* **32**, 113; BECKURTS, OTTO, *B.* **14**, 589; SEUBERT, *B.* **18**, 3342); quantitative Verfolgung des Verlaufs der Zersetzung mit Wasser und Basen: LOSSEN, EICHLÖFF, *A.* **342**, 122. Wie Alkali wirkt auch Kaliumcyanid (BOURGOIN, *Bl.* [2] **37**, 403). Durch weitere Einw. von Kalilauge auf das gebildete Chloroform entstehen Kohlenoxyd und Kaliumformiat (POOL, *C.* **1905** I, 1005). Trichloressigsäure setzt sich mit Natriumalkoholat zu Natriumformiat, Natriumchlorid und Natriumcarbonat um (KLIE, *J.* **1876**, 521). Beim Erhitzen von Trichloressigsäure mit konz. Schwefelsäure entstehen von 160° ab Kohlenoxyd und etwas Schwefeldioxyd (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **41**, 1670). Trichloressigsäure liefert beim Erhitzen mit Stickstoffsulfid  $\text{N}_2\text{S}_4$  Trichloracetamid (FRANCIS, *Soc.* **87**, 1839). Kaliumsulfid erzeugt das Kaliumsalz der Chloressigsäuresulfonsäure  $\text{KO}_2\text{C}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{SO}_3\text{K} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (RATHEKE, *A.* **161**, 166). — Esterifizierungskonstante: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 476. Geschwindigkeit der Esterifizierung mit Alkohol: CLERMONT, *A. ch.* [6] **8**, 241; LIGHTY, *Am.* **18**, 590; GOLDSCHMIDT, SUNDE, *B.* **39**, 714; *G., Z. El. Ch.* **15**, 4, 308; *G., UDBY, Ph. Ch.* **60**, 748; KAILAN, *M.* **29**, 799; *Z. El. Ch.* **15**, 109; PRAGER, *Am. Soc.* **30**, 1912; *Ph. Ch.* **66**, 297. Geschwindigkeit der Esterifizierung mit verschiedenen Grenzalkoholen: MICHAEL, WOLGAST, *B.* **42**, 3161. Trichloressigsäure liefert bei der Einw. auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid Fluorencarbonsäure (DELACRE, *Bl.* [3] **27**, 880). Gibt mit Zimtsäure und Camphersäure Additionsprodukte (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 353).

Ätzt und zerstört die Haut (DUMAS, *A.* **32**, 108) und findet als Ätzmittel medizinische Verwendung. — Übt auf die alkoholische Gärung einen paralyisierenden Einfluß aus (ROSENBLATT, ROZENBAND, *C. r.* **149**, 309). — Wirkt im Gegensatz zum Chloral nicht schlafbringend (s. S. FRÄNKEL, Die Arzneimittelsynthese [Berlin 1912], S. 467).

Verwendung zur Trennung von Cadmium- und Zinksulfid in der Mineralanalyse: FOX, *Soc.* **91**, 964.

Prüfung und quantitative Bestimmung: Deutsches Arzneibuch, 5. Ausg. [Berlin 1910], S. 31. Quantitative Bestimmung neben Essigsäure, Mono- und Dichloressigsäure: POOL, C. 1905 I, 1905.

Salze. Die Salze der Trichloressigsäure sind meist in Wasser leicht löslich.  $NH_4C_2O_2Cl_3 + C_2HO_2Cl_3 + H_2O$ . Krystalle (CLERMONT, C. r. 74, 1491). Lösungswärme: RIVALS, A. ch. [7] 12, 509. —  $4NH_4C_2O_2Cl_3 + 4C_2HO_2Cl_3 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$  (KOBOWSEW, *Ж.* 35, 655; C. 1903 II, 1238). —  $3NH_4C_2O_2Cl_3 + 3C_2HO_2Cl_3 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$  (KOBOWSEW, *Ж.* 35, 656; C. 1903 II, 1238). —  $2NH_4C_2O_2Cl_3 + 5H_2O$ . Krystalle (DUMAS, A. 32, 112). F: ca. 80° (MALAGUTI, A. 56, 287). Lösungswärme: RIVALS, A. ch. [7] 12, 508. Zersetzt sich von etwa 110° an unter Entwicklung von Dämpfen von Chloroform und Ammoniumcarbonat, erstarrt gegen 160° zu gelblichen Schuppen, die bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Salmiak, Kohlenoxyd und Phosgen schmelzen (M., A. 56, 287). —  $LiC_2O_2Cl_3 + 2H_2O$ . Zerfließliche Prismen (CLERMONT, C. r. 74, 944). Leitfähigkeit: OSTWALD, Ph. Ch. 1, 104. —  $NaC_2O_2Cl_3 + 3H_2O$ . Krystalle (CLERMONT, C. r. 73, 502). Leitfähigkeit: OSTWALD, Ph. Ch. 1, 100. Bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes entstehen neben Natriumchlorid Trichloracetylchlorid, freie Trichloressigsäure, das Anhydrid der Trichloressigsäure, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Phosgen und wenig Perchloräthan (HENRY, B. 12, 1844). Zersetzung durch Wasser bei Gegenwart von Platin: BÖTTGER, KÖTZ, J. pr. [2] 65, 484. —  $NaC_2O_2Cl_3 + 2CH_3 \cdot CO \cdot H$ . Zerfließliche Nadeln (LESCOEUR, A. ch. [6] 28, 251). —  $KC_2O_2Cl_3 + C_2HO_2Cl_3$ . Krystalle, anscheinend Oktaeder (CLERMONT, C. r. 74, 942). 100 Tle. der wäbr. Lösung enthalten bei 0° 26,12 Tle. und bei 20,5° 33,76 Tle. Salz (SEUBERT, B. 18, 3340). Leitfähigkeit: OSTWALD, Ph. Ch. 1, 103. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° in Kaliumdicarbonat, Kohlendioxyd und Chloroform  $KC_2O_2Cl_3 + C_2HO_2Cl_3 + H_2O = KHCOC_2 + CO_2 + 2CHCl_3$  (SEUBERT; vgl. auch: TIMOFEEJEW, KOBOWSEW, *Ж.* 36, 255; C. 1904 I, 1643). Zersetzt sich auch beim Übergießen mit Aceton unter Bildung von Kohlendioxyd und Chloroform (KOBOWSEW, *Ж.* 36, 250; C. 1904 I, 1642). —  $KC_2O_2Cl_3 + C_2HO_2Cl_3 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . F: 56° (KOBOWSEW, *Ж.* 35, 655; C. 1903 II, 1238). —  $KC_2O_2Cl_3 + C_2HO_2Cl_3 + 2CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . Nadeln. F: 39° (KOBOWSEW, *Ж.* 35, 654; C. 1903 II, 1238). —  $KC_2O_2Cl_3 + C_2HO_2Cl_3 + CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$ . F: 55° (KOBOWSEW, *Ж.* 35, 656; C. 1903 II, 1238). —  $KC_2O_2Cl_3 + C_2HO_2Cl_3 + CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ . F: 84° (KOBOWSEW, *Ж.* 35, 657; C. 1903 II, 1238). —  $KC_2O_2Cl_3 + C_2HO_2Cl_3 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Tafeln. F: 52° (KOBOWSEW, *Ж.* 35, 657; C. 1903 II, 1238). —  $KC_2O_2Cl_3 + H_2O$ . Nadeln (DUMAS, A. 32, 113; SEUBERT, B. 18, 3341); Tafeln (BECKURTS, OTTO, B. 14, 588). Reichlich löslich in Wasser und Alkohol (S.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° nach der Gleichung:  $2KC_2Cl_3O_2 + H_2O = K_2CO_3 + CO_2 + 2CHCl_3$  (S., B. 18, 3342). Zerfällt beim Erhitzen mit Brom auf 120° in Kohlendioxyd und Trichlorbrommethan, während mit Jod nur etwas Perchloräthan entsteht (VAN'T HOFF, B. 10, 678). —  $KC_2O_2Cl_3 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$  (KOBOWSEW, *Ж.* 35, 655; C. 1903 II, 1238). —  $KC_2O_2Cl_3 + CH_3 \cdot CO_2H$ . Tafeln (LESCOEUR, A. ch. [6] 28, 251). —  $Cu(C_2O_2Cl_3)_2 + 6H_2O$ . Krystalle. Verwirrt an der Luft (JUDSON, B. 3, 783). —  $AgC_2O_2Cl_3$ . Weiße Prismen (aus Wasser), die sich an der Luft schwärzen (BECKURTS, OTTO, B. 14, 588; vgl. DUMAS, A. 32, 110). Schwer löslich in Wasser. Das trockne Salz zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig in  $AgCl$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und das Anhydrid der Trichloressigsäure. Beim Kochen mit etwas Wasser zerfällt es in  $AgCl$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , Chloroform und Trichloressigsäure (B., O.). —  $Be(C_2O_2Cl_3)_2 + 2H_2O$ . Krystalle. Zersetzt sich beim Lösen in Wasser, läßt sich aber aus trichloressigsäurehaltigem Wasser umkrystallisieren (PARSON, SARGENT, Am. Soc. 31, 1205). —  $Mg(C_2O_2Cl_3)_2 + 4H_2O$ . Zerfließliche Krystalle (CLERMONT, C. r. 74, 943). —  $Ca(C_2O_2Cl_3)_2$ . Prismatische Nadeln mit  $6H_2O$  (CLERMONT, C. r. 73, 502); kugelige Aggregate mit  $3\frac{1}{2}H_2O$  (BECKURTS, OTTO, B. 14, 588). Leicht löslich in Wasser. —  $Sr(C_2O_2Cl_3)_2 + 6H_2O$ . Durchsichtige Prismen (CLERMONT, C. r. 73, 502). —  $Ba(C_2O_2Cl_3)_2 + 6H_2O$ . Blättchen (CLERMONT, C. r. 73, 501). —  $Zn(C_2O_2Cl_3)_2 + 6H_2O$ . Blättchen (CLERMONT, C. r. 76, 775). —  $HgC_2O_2Cl_3$ . Nadeln (aus viel Wasser) (CLERMONT, C. r. 76, 774). —  $Hg(C_2O_2Cl_3)_2$ . Prismatische Nadeln (CLERMONT, C. r. 76, 774). —  $TiC_2O_2Cl_3 + C_2HO_2Cl_3$ . Krystalle, anscheinend Oktaeder (CLERMONT, C. r. 74, 1492). —  $TiC_2O_2Cl_3$ . Prismatische Nadeln (CLERMONT, C. r. 74, 1492). —  $Ce(C_2O_2Cl_3)_3 + 3H_2O$ . Nadeln (WOLFF, Z. a. Ch. 45, 114). —  $Pb(C_2O_2Cl_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 100° vollständig (GARZAROLLI-THURNLACKH, A. 210, 70). —  $Co(C_2O_2Cl_3)_2 + 4H_2O$ . Himbeerrote Krystalle. Löslich in kaltem Äther (REITZENSTEIN, Z. a. Ch. 32, 302). —  $Ni(C_2O_2Cl_3)_2 + 4H_2O$ . Apfelgrüne Krystalle (CLERMONT, C. r. 74, 943; REITZENSTEIN, Z. a. Ch. 32, 302).

Methylester der Trichloressigsäure  $C_2H_3O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Trichloressigsäure, Methylalkohol und etwas konz. Schwefelsäure (DUMAS, A. 32, 111). Aus Trichlormilchsäure-tetrachloräthylidenester  $CCl_3 \cdot CH \cdot CO \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$  mit Methylalkohol, neben

Trichlormilchsäuremethylester (ANSCHÜTZ, HASLAM, A. 253, 124). —  $Kp_{765,3}$ : 152,3–152,5°

(R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 379).  $K_{P_{13}}$ : 52—54° (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* 253, 124).  $D_{15}^{25}$ : 1,4892 (HENRY, *C. r.* 101, 251). Spez. Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 389.

**Chlormethylester**  $CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2Cl$  s. u.

**Trichlormethylester**  $CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CCl_3$  s. Syst. No. 199.

**Äthylester**  $C_2H_5O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einleiten von trockenem HCl in die absol.-alkoh. Lösung von Trichloressigsäure (L. SPIEGEL, P. SPIEGEL, *B.* 40, 1734) oder — weniger gut (Sp.) — mittels konz. Schwefelsäure (CLERMONT, *C. r.* 133, 737; vgl. DUMAS, *A.* 32, 112). Aus Trichlormilchsäure-tetrachloräthylidenester mit Alkohol, neben Trichlormilchsäureäthylester (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* 253, 125). —  $K_p$ : 167,5—168° (korr.) (PERKIN, *Soc.* 65, 423);  $K_p$ : 164° (CLAUS, *A.* 191, 58);  $K_{P_{754,8}}$ : 167,1° (R. SCHIFF, *A.* 220, 108; vgl. *Ph. Ch.* 1, 379);  $K_{P_{738,2}}$ : 166° (BRÜHL, *A.* 203, 22);  $K_{P_{12}}$ : 60—61° (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* 253, 125).  $D_4^0$ : 1,4035 (PERKIN);  $D_{15}^{15}$ : 1,369 (CLAUS);  $D_{15}^{25}$ : 1,3886 (PERKIN);  $D_4^{20}$ : 1,3826 (BRÜHL);  $D_4^{167,1}$ : 1,16505 (R. SCHIFF).  $n_D^{20}$ : 1,44802;  $n_D^{25}$ : 1,45068;  $n_D^{30}$ : 1,46176 (BRÜHL). Spez. Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 379, 389. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 65, 423. — Zerfällt beim Erhitzen mit Kaliumcyanid und absolutem Alkohol in  $CO_2$  und Chloroform (CLAUS). Liefert mit Natriumäthylat erst in der Wärme Orthoamelsäureester  $CH(O \cdot C_2H_5)_3$ , äthylkohlensaures Natrium  $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot ONa$  und Natriumchlorid (KLIEN, *J.* 1876, 521).

**$\beta$ -Chloräthylester**  $C_4H_9O_2Cl_4 = CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus Trichloracetylchlorid und Äthylenchlorhydrin (DELACRE, *Bl.* [2] 48, 708). — Flüssig.  $K_{P_{766}}$ : 217°.  $D_{15}^{15}$ : 1,251.

**$\beta, \beta$ -Dichloräthylester**  $C_4H_9O_2Cl_5 = CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl_2$ . *B.* Aus Trichloracetylchlorid und  $\beta, \beta$ -Dichloräthylalkohol (DELACRE, *Bl.* [2] 48, 709). — Erstarrt nicht im Kältemisch.  $K_{P_{760}}$ : 230°.

**$\alpha, \beta$ -Trichloräthylester**  $CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot CHCl_2$  s. u.

**$\beta, \beta, \beta$ -Trichloräthylester**  $C_4H_9O_2Cl_6 = CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CCl_3$ . *B.* Aus Trichloracetylchlorid und  $\beta, \beta, \beta$ -Trichloräthylalkohol (DELACRE, *Bl.* [2] 48, 710). Aus Chloral unter Einw. von Aluminiumäthylat als Kondensationsmittel (TISCHTSCHENKO, GRIGORJEW, *Ж.* 38, 511; *C.* 1906 II, 1554). — Krystalle.  $F$ : 24—26° (D.).  $K_{P_{767}}$ : 236 (Zers.) (D.).

**Pentachloräthylester**  $CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$  s. S. 210.

**Propylester**  $C_3H_7O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $K_{P_{63,4}}$ : 186,5—187° (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 379);  $K_p$ : 187° (CLERMONT, *C. r.* 96, 437; *Bl.* [2] 40, 302). Spez. Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 379, 389.

**Isobutylester**  $C_4H_9O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $K_p$ : 187—189° (JUDSON, *B.* 3, 784).

**Ester des linksdrehenden Amylalkohols** (vgl. Amylalkohol Bd. I, S. 385)  $C_5H_{11}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $K_{P_{720,9}}$ : 210—212°.  $D_4^{20}$ : 1,233.  $n_D^{25}$ : 1,4517 (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 289). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf optisch reinen Amylalkohol durch Umrechnung)  $[\alpha]_D^{25}$ : +3,54°;  $[\alpha]_D^{30}$ : +3,37° (GUYE, *Bl.* [3] 25, 549).

**Ester des Dimethyl-äthyl-carbinols oder des Methyl-isopropyl-carbinols**  $C_5H_{11}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5)(CH_3)_2$  oder  $CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$  oder Gemisch der beiden. *B.* Aus Amylen und Trichloressigsäure (NERNST, HOHMANN, *Ph. Ch.* 11, 360). — Flüssig.  $D_4^{20}$ : 1,202.  $n_D^{25}$ : 1,44758.

**Isoamylester**  $C_5H_{11}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . *B.* Aus Trichloressigsäure, Isoamylalkohol und konz. Schwefelsäure (CLERMONT, *C. r.* 96, 437; *Bl.* [2] 40, 302). —  $K_p$ : 217°.

**Ester des Methylhexylcarbinols**  $C_{10}H_{21}O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $K_p$ : 260° (GEHRING, *C. r.* 104, 1001; *Bl.* [2] 47, 960).

**Allylester**  $C_3H_5O_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ .  $K_{P_{765,9}}$ : 183—184° (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 386). Spez. Wärme: SCH., *Ph. Ch.* 1, 386, 389).

**Chlormethylester**  $C_3H_5O_2Cl_4 = CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2Cl$ . *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Trichloracetylchlorid und polymerem Formaldehyd auf 120° in Gegenwart von etwas  $ZnCl_2$  (DESCUDÉ, *C. r.* 136, 1566). — Flüssig.  $K_p$ : 170° (geringe Zers.).

**$\alpha, \beta, \beta$ -Trichloräthylester**  $C_4H_9O_2Cl_6 = CCl_3 \cdot CO_2 \cdot CHCl \cdot CHCl_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Trichloracetylchlorid mit Dichloracetaldehyd auf 150° (DELACRE, *Bl.* [2] 48, 715). — Dicke Flüssigkeit.  $K_p$ : 226—228°.

**Bis-trichloracetat des Chloralhydrats, Trichloräthyliden-bis-trichloracetat**  $C_6H_4O_4Cl_6 = (CCl_3 \cdot CO_2)_2CH \cdot CCl_3$ . *B.* Beim Erhitzen von wasserfreiem Chloral mit Trichloressigsäure (GABUTTI, *G.* 30 I, 256). — Öl.  $K_p$ : 240—242°.

**Gemischtes Anhydrid der Trichloressigsäure und Essigsäure**  $C_4H_5O_4Cl_3 = CCl_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Auftröpfeln von Acetylchlorid auf ein Gemisch aus Natrium

trichloracetat und Äther (ANTHOINE, J. 1883, 1033). — Flüssig. Kp:  $182^\circ$  (Zers.);  $Kp_{110}$ :  $130^\circ$ .  $D^{20}$ : 1,530.

**Trichloressigsäure-anhydrid, symm. Hexachlor-acetanhydrid**  $C_4O_3Cl_6 = CCl_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CCl_3$ . B. Aus Trichloressigsäure mit  $PCl_5$ , neben Trichloracetylchlorid (BUCKNEY, THOMSEN, B. 10, 698), oder durch abwechselndes Behandeln von Trichloressigsäure mit Phosphorsäureanhydrid und Trichloracetylchlorid (CLERMONT, C. r. 86, 337; Bl. [2] 30, 505). — Darst. Man erhitzt 10 Stunden lang 300 g Trichloressigsäure mit 130 g Phosphorsäureanhydrid auf  $200-215^\circ$  (SWARTS, Bl. [3] 13, 992). — Flüssig. Kp:  $222-224^\circ$  (Zers.);  $Kp_{110}$ :  $140^\circ$ ;  $D^{20}$ : 1,6908 (ANTHOINE, J. 1883, 1032). — Liefert bei 8-stündigem Erhitzen mit Antimontrifluorid und Brom Fluordichlor-acetylfluorid, Fluordichlor-acetylchlorid und Trichloracetylchlorid (S.).

**Gemischtes Anhydrid der Trichloressigsäure und Borsäure**  $C_6O_6Cl_3B = (CCl_3 \cdot CO \cdot O)_3B$ . B. Aus Trichloressigsäure und Essigborsäureanhydrid (PICTET, GELEZNOFF, B. 36, 2223). — Farblose Krystalle (aus Aceton). F:  $165^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther.

**Trichloräthanoylchlorid, Trichloracetylchlorid**  $C_2OCl_4 = CCl_3 \cdot COCl$ . B. Aus Trichloressigsäure durch Erhitzen bis auf  $300^\circ$ , neben Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff (ENGLER, STEUDE, B. 26, 1443). Aus Trichloressigsäure und Phosphortrichlorid (GAL, Bl. [2] 20, 11). Beim Überleiten von Chlorwasserstoff über ein erhitztes Gemisch von Trichloressigsäure und Phosphorsäureanhydrid (FRIEDERICI, B. 11, 1971). Aus Acetylchlorid mit 3 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid (FRIEDERICI). Aus Hexachloräthan und Schwefelsäureanhydrid bei  $150^\circ$  (PRUD'HOMME, C. r. 70, 1138; Z. 1870, 380). Aus Perchloräthylen mit Schwefelsäureanhydrid (PRUD'HOMME). Bei  $1\frac{1}{2}-2$ -stündigem Turbinieren eines mit Wasser gekühlten Gemisches von 20 g Perchloräthylen, 60 g konz. Schwefelsäure und 60 g wasserfreier Salpetersäure, neben etwas Dinitro-tetrachlor-äthan (BILTZ, B. 35, 1535). Durch Oxydation von Perchloräthylen mit Ozon, neben Phosgen (BESSON, C. r. 118, 1348; 121, 125; SWARTS, C. 1899 I, 588). Beim anhaltenden Chlorieren von Äther, zuletzt an der Sonne (MALAGUTI, A. ch. [3] 16, 5). Bei der Destillation von Perchloräther  $(C_2Cl_5)_2O$  (M., A. ch. [3] 16, 8). Bei der Destillation von Perchloressigsäureäthylester (M., A. ch. [3] 16, 64). — Darst. Man erwärmt 245 g Trichloressigsäure mit 140 g Phosphortrichlorid zwei Tage lang auf dem Wasserbade (DELACRE, C. 1902 I, 1197). — Flüssig. Kp:  $118^\circ$  (korr.) (GAL, Bl. [2] 20, 12).  $D^{20}$ : 1,6564;  $D^{16.2}$ : 1,6291 (THORPE, Soc. 37, 189). Ausdehnungskoeffizient: THORPE. — Gibt mit Wasser Trichloressigsäure (GAL, Bl. [2] 20, 12); Wärmetönung bei der Zersetzung durch Wasser: RIVALS, Bl. [3] 13, 660; A. ch. [7] 12, 545, 574. Reagiert mit Hydrazin unter Bildung von Bis-trichloracetyl-hydrazin  $CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$  (L. SPIEGEL, P. SPIEGEL, B. 40, 1737). Liefert mit Alkohol Trichloressigsäureäthylester (GAL). Die Reaktion mit Zinkdimethyl führt zu Pentamethyläthylalkohol  $(CH_3)_5C \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (BOGOMOLEZ, A. 209, 78). Einw. auf p-Phenetidin und andere aromatische Basen: L. SPIEGEL, P. SPIEGEL, B. 40, 1734.

**Trichlororthoessigsäure-monoäthylester-dichlorid,  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Pentachlor-diäthyläther**  $C_4H_2OCl_5 = CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Endprodukt bei der Einw. von Chlor auf Äther bei Abwesenheit direkten Sonnenlichts (JACOBSEN, B. 4, 217). Durch Einleiten von Chlor in Trichlorvinyl-äthyläther  $CCl_2 \cdot CCl \cdot O \cdot C_2H_5$  (BUSCH, B. 11, 445). — Öl. Siedet unter Zersetzung bei  $190-210^\circ$  (B.).  $D$ : 1,645 (J.).

**Gemischtes Anhydrid von Trichlororthoessigsäuredichlorid und Trichloressigsäure, Trichloressigsäure-pentachloräthylester, Perchloressigester**  $C_4O_2Cl_5 = CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CCl_3$ . Darst. Man leitet Chlor durch Essigsäureäthylester bis zum Nachlassen der Salzsaurentwicklung und erhitzt dann allmählich bis  $110^\circ$ ; das so erhaltene Produkt wird während des Sommers in intensivem Sonnenlicht bei  $110^\circ$  mit Chlor behandelt (LEBLANC, A. ch. [3] 10, 198 A m., 200; A. 52, 286; vgl. MALAGUTI, A. ch. [2] 70, 367; A. 32, 38). Durch Chlorieren von Trichloressigsäureäthylester im Sonnenlicht bei  $110^\circ$  (L., A. ch. [3] 10, 208; A. 52, 287; vgl. DUMAS, A. ch. [2] 73, 85; A. 32, 112). — Ölige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Kp: ca.  $245^\circ$  (Zers.);  $D^{22}$ : 1,78;  $D^{25}$ : 1,79 (L.). — Bei der Destillation oder beim Durchleiten durch eine auf  $400^\circ$  erhitzte Röhre zerfällt der Ester in Trichloracetylchlorid (M., A. ch. [3] 16, 64; A. 56, 290). Zersetzt sich an feuchter Luft allmählich zu Trichloressigsäure und Salzsäure (L.). Gibt mit Ammoniak Trichloracetamid (M., A. ch. [3] 16, 63; A. 56, 289; S. CLOEZ, A. ch. [3] 17, 304). Liefert mit Alkohol Trichloressigsäureäthylester (M., A. ch. [3] 16, 62; A. 56, 288).

**Anhydrid des Trichlororthoessigsäure-dichlorids, Dekachlor-diäthyläther, Perchloräther**  $C_4OCl_{10} = CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$ . B. Bei Einw. von trockenem Chlor auf absoluten Äther im direkten Sonnenlicht (REGNAULT, A. 34, 27). — Oktaederähnliche, tetragonale Doppelpyramiden (NICKLÈS, A. ch. [3] 22, 29). F:  $69^\circ$  (R.).  $D^{14.5}$ : 1,900

(MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 14). — Zerfällt beim Sieden in Trichloracetylchlorid und Perchloräthan (M.). Gibt bei Einw. von konz. Schwefelsäure Trichloracetylchlorid (M., *A. ch.* [3] 16, 17). Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kaliumsulfid Perchlordinyläther  $\text{CCl}_2:\text{CCl}:\text{O}:\text{CCl}:\text{CCl}_2$  (M., *A. ch.* [3] 16, 19). Einw. auf Salze aliphatischer Säuren: M., *C. r.* 41, 625.

**Trichloräthanoylbromid, Trichloracetylbromid**  $\text{C}_2\text{OCl}_2\text{Br} = \text{CCl}_3\cdot\text{COBr}$ . B. Aus Trichloressigsäure und Phosphortribromid (GAL, *C. r.* 76, 1020; *Bl.* [2] 20, 12). — Flüssig. Kp: 143° (G.).  $D_4^{20}$ : 1,900 (HOFFERICHTER, *J. pr.* [2] 20, 196).

**Trichloräthanoyljodid, Trichloracetyljodid**  $\text{C}_2\text{OCl}_2\text{I} = \text{CCl}_3\cdot\text{COI}$ . B. Aus Trichloressigsäure und Phosphortriiodid (GAL, *C. r.* 76, 1021; *Bl.* [2] 20, 13). — Flüssig. Kp: ca. 180°.

**Trichloräthanamid, Trichloracetamid**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ONCl}_3 = \text{CCl}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . B. Bei der Behandlung von Trichloracetonitril in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff, wobei als Zwischenprodukt Trichloracetiminomethyläther-Hydrochlorid auftritt (STEINKOFF, *B.* 40, 1644). Aus Perchlorameisensäureäthylester und Ammoniak (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 35; *A.* 56, 300; S. CLOEZ, *A. ch.* [3] 17, 300; *A.* 60, 260), ebenso aus Perchloressigester (M., *A. ch.* [3] 16, 58; *A.* 56, 300), aus Perchloraceton (S. CLOEZ, *C. r.* 53, 1121; *A.* 122, 120) und aus Oktachloracetylaceton (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 241). — *Darst.* Durch Übergießen von Trichloressigsäureäthylester mit dem gleichen Vol. Ammoniak (CLERMONT, *C. r.* 133, 738). — Monoklin prismatische (BODEWIG, *Z. Kr.* 5, 556) Krystalle (aus kochendem Wasser). F: 141° (Z., K., *B.* 23, 241). Kp<sub>46</sub>: 238–239° (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 734); Kp: 238–240° (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 58). Sublimiert in Blättchen (CLERMONT). Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Wasser (M., *A. ch.* [3] 16, 58; CLOEZ, *A. ch.* [3] 17, 305). Ebullioskopisches Verhalten in Benzol, Äther und Chloroform: MELDRUM, TURNER, *Soc.* 93, 888. Molekulare Verbrennungswärme: 165,9 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] 12, 527). — Liefert mit Phosphorsäureanhydrid Trichloracetonitril (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 732; STEINKOFF, *B.* 41, 2541). Gibt mit Phosphorpentachlorid bei Ausschluß von Feuchtigkeit die Verbindung  $\text{CCl}_3\cdot\text{CCl}:\text{N}\cdot\text{POCl}_2$  (WALLACH, *A.* 184, 23).

**N-Oxymethyl-trichloracetamid, N-Methylol-trichloracetamid**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}_3 = \text{CCl}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . B. Aus Trichloracetamid, Formaldehyd und Salzsäure (EINHORN, *D. R. P.* 162395; *C.* 1905 II, 728) oder verdünnter Schwefelsäure (EINHORN, LADISCH, *A.* 343, 280). — *Darst.* Man erwärmt 1–2 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 60 g Formaldehydlösung (35%ig) und 100 g Trichloracetamid einige Minuten auf dem Wasserbade (EINHORN, MAUERMAYER, *A.* 343, 305). — Nadeln (aus Benzol). F: 99–100° (E., M.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln (E., M.).

**Methylen-bis-trichloracetamid**  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_6 = \text{CCl}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_3$ . B. Aus N-Oxymethyl-trichloracetamid und konz. Schwefelsäure (EINHORN, MAUERMAYER, *A.* 343, 306). — Farblose Blätter (aus Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Liefert mit Kalilauge bei 0° eine Lösung von Methylendiamin  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2$ .

**Bis-trichloracetyl-bis-trichloräthyliden-triamin,  $\alpha\alpha'$ -Bis-trichloracetamino- $\beta\beta\beta'\beta'$ -hexachlor-diäthylamin**  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}_{12} = \text{CCl}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CCl}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CCl}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_3$ . B. Beim Erwärmen der Verbindung  $\text{CCl}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\text{CH}\cdot\text{CCl}_3$  (Syst. No. 3504) mit Phosphoroxychlorid (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] 26, 25). — Krystalle (aus Alkohol). F: 215–216°. Wenig löslich in kaltem Benzol, löslich in Alkalien. — Zersetzt sich in der Hitze unter Abspaltung von Trichloracetamid. Beim Erhitzen mit feuchtem Silberoxyd (und Alkohol) entstehen Essigsäure, Kohlendioxyd, Blausäure u. a. m.

**N-Chloracetyl-trichloracetamid**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{NCl}_4 = \text{CCl}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Durch Erhitzen von 15 g Trichloressigsäure und 7 g Chloracetonitril im Einschmelzrohr auf 120° (KÖNIG, *J. pr.* [2] 69, 13). — Sehr hygroskopische Blättchen (aus Ligroin). F: 80°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und organischen Solvenzien, schwer in Ligroin und Petroläther. — Beim Kochen mit Alkohol erfolgt Spaltung in Chloracetamid und Trichloressigester.

**Hexachlor-diacetamid**  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{NCl}_6 = \text{CCl}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_3$ . B. Durch Erhitzen von Trichloracetonitril und Trichloressigsäure im geschlossenen Rohr auf 180–190° (FINGER, *J. pr.* [2] 74, 153). — Krystalle (aus Petroläther). F: 81°. — Liefert mit Ammoniak Trichloracetamid. Gibt mit Alkohol Trichloressigester und Trichloracetamid.

**Trichloracet-chloramid**  $\text{C}_2\text{HONCl}_4 = \text{CCl}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NHCl}$ . B. Durch Einw. von Chlor auf Trichloracetamid bei Gegenwart von Wasser (S. CLOEZ, *A. ch.* [3] 17, 305; *A.* 60, 261; STEINER, *B.* 15, 1607). — Blätter (aus Alkohol oder Äther). F: 121° (St.). Schmeckt sehr unangenehm. Sublimierbar, mit Wasserdampf sehr flüchtig (St.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Äther (C.; St.). — Liefert mit Ammoniak Trichloracetamid und Stickstoff (St.). Löst sich unzersetzt in kalten Alkalien, damit krystallisierte Salze bildend (C.; St.). Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge zerfällt es langsam unter Bildung

von Ammoniak, Kaliumchlorid und Kaliumcarbonat (C.). —  $KC_2ONCl_4$ . Krystalle (STEINER).

**Trichloracetyl-phosphamidsäure-dimethylester**  $C_4H_7O_4NCl_3P = CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Tetrachloräthyliden-phosphamidsäuredichlorid  $CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot N \cdot POCl_2$  oder aus Trichloracetyl-phosphamidsäuredichlorid  $CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot POCl_2$  durch Methylalkohol (STEINKOPF, B. 41, 3583). — Blättchen (aus Wasser). F: 105–107°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, ziemlich in Äther, Benzol, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther. Löslich in verdünnten Alkalien, Ammoniak und Barytwasser. —  $KC_4H_7O_4NCl_3P$ . Hygroskopische Krystalle. Schmilzt bei ca. 135° nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

**Trichloracetyl-phosphamidsäure-diäthylester**  $C_6H_{11}O_4NCl_3P = CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Trichloracetylphosphamidsäuredichlorid  $CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot POCl_2$  in absol. Alkohol durch eine alkoh. Lösung von Natriumäthylat oder aus Tetrachloräthyliden-phosphamidsäuredichlorid  $CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot N \cdot POCl_2$  durch absol. Alkohol (STEINKOPF, B. 41, 3584). — Krystalle (aus Ligroin). F: 47–48°. Leicht löslich außer in kaltem Ligroin.

**Trichloracetyl-phosphamidsäure-dichlorid**  $C_2H_3O_4NCl_3P = CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot POCl_2$ . B. Bei der Einw. der Luftfeuchtigkeit auf Tetrachloräthyliden-phosphamidsäuredichlorid  $CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot N \cdot POCl_2$  (STEINKOPF, B. 41, 3582). — Nadeln (aus heißem Ligroin). F: 146–148°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in kaltem, sehr leicht in heißem Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — Gibt mit Wasser Phosphorsäure und Trichloracetamid.

**Trichloracetimino-methyläther**  $C_3H_4ONCl_3 = CCl_3 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch 5-stdg. Kochen von Trichloracetonitril mit Methylalkohol (STEINKOPF, B. 40, 1644). — Terpenartig riechendes Öl. Kp: 148–149°. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung fällt Trichloracetamid aus. Gibt mit Anilin Trichloracetphenylamidin  $CCl_3 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

**Tetrachloräthyliden-phosphamidsäure-dichlorid**  $C_2ONCl_3P = CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot N \cdot POCl_2$ . B. Aus Trichloracetamid und Phosphorpentachlorid (WALLACH, A. 184, 23; vgl. STEINER, B. 15, 1608). — Blättrige Krystallmasse. F: 78–81°; Kp: 255–259° (W.). Ist, frisch dargestellt, unzersetzt destillierbar (W.). — Geht unter der Einw. der Luftfeuchtigkeit in Trichloracetyl-phosphamidsäuredichlorid (s. o.) über (STEINKOPF, B. 41, 3582). Die Einw. von Methylalkohol führt zu dem Ester  $CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(O \cdot CH_3)_2$ , diejenige von Anilin zur Verbindung  $CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(NH \cdot C_6H_5)_2$  (STEINKOPF).

**Trichloräthannitril, Trichloracetonitril**  $C_2NCl_3 = CCl_3 \cdot CN$ . B. Aus Trichloracetamid und Phosphorsäureanhydrid (BRISCHOPINCK, B. 6, 732; BAUER, A. 229, 166; STEINKOPF, B. 41, 2541). Durch Chlorieren von Acetonitril in Gegenwart von Jod (BECKURTS, B. 9, 1594). — Flüssig. Kp: 83–84° (Bl.). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,439 (Bl.). — Verbindet sich mit HBr (Bl., B. 6, 732; BAUER, A. 229, 167). Gibt mit alkoholischem Ammoniak bei 100° Trichloracetamid (Bl.). Liefert mit Hydroxylamin unter Kühlung Trichloräthényl-amidoxim  $CCl_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ , bei 65° Chloroximinäthényl-amidoxim  $CCl_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$  (STEINKOPF, BOHRMANN, B. 40, 1641). Gibt beim Kochen mit Methylalkohol (ohne Gegenwart von HCl) Trichloracetiminomethyläther  $CCl_3 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$ , bei Gegenwart von HCl Trichloracetamid (STEINKOPF, B. 40, 1644). Bei Einw. von Natriummethylat entsteht Methoxy-dichloracetonitril  $CH_3 \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CN$  (BAUER, A. 229, 168). —  $CCl_3 \cdot CN + 2AlCl_3$ . Krystalle. Sehr wenig in Benzol löslich (GENVRESSE, Bl. [2] 49, 843).

Verbindung  $C_4H_4ON_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C(OH) \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ | \\ CH \end{smallmatrix} \cdot CCl_3$  s. Syst. No. 3504.

**Trichloräthénylamidoxim**  $C_2H_3ON_2Cl_3 = CCl_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ . B. Aus Trichloracetonitril und Hydroxylamin in stark gekühlter wäßr. Lösung (STEINKOPF, BOHRMANN, B. 40, 1641). — Blätter (aus Benzol oder Ligroin). F: 128–129° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in kaltem Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in kaltem Ligroin. — Reduziert Quecksilberchloridlösung bei 100°. Die grüngelbe wäßr. Lösung wird beim Erwärmen grün, auf Zusatz von Alkalien farblos. Eisenchlorid färbt braun. — Hydrochlorid. Mikroskopische Prismen, die sich bei 141° zersetzen.

**Bis-trichloracetyl-hydrazin**  $C_4H_3O_2N_2Cl_6 = CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CCl_3$ . B. Aus Hydrazin und Trichloracetylchlorid in Äther (L. SPIEGEL, P. SPIEGEL, B. 40, 1737). — Säulen (aus verdünntem Methylalkohol oder Chloroform). F: 195°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Wasser.

**Trichloressigsäure-phosphid**  $C_2H_3OCl_3P = CCl_3 \cdot CO \cdot PH_2$ . B. Aus Trichloracetylchlorid und Phosphorwasserstoff  $PH_3$  (S. CLOEZ, A. ch. [3] 17, 311). — Krystallschuppen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Äther.

## c) Brom-Derivate.

**Bromäthansäure, Bromessigsäure**  $C_2H_3O_2Br = CH_2Br \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Essigsäure und Brom bei 150° im Druckrohr (PERKIN, DUPPA, A. 108, 106). Aus Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, mit Brom bei 80–90° (LAPWORTH, Soc. 85, 41). Aus Essigester und Brom bei 150° (CRAFTS, C. r. 56, 707; A. 129, 50; SCHÜTZENBERGER, B. 6, 71). Aus Chloressigsäure und Bromwasserstoffsäure bei 150° (DEMOLE, B. 9, 561). Bei der Oxydation von Äthylenbromid mit rauchender Salpetersäure (KACHLER, M. 2, 559). Durch Oxydation einer alkoholischen Lösung von Bromacetylen an der Luft:  $CBr:CH + O + H_2O = CH_2Br \cdot CO_2H$  (GLÖCKNER, A. Spl. 7, 115). 1.1-Dibrom-äthen  $CBr_2:CH_2$  verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Brom-acetyl-bromid (DEMOLE, B. 11, 316, 1307). Bei der Einw. von (2 Atom-Gew.) Brom auf (1 Mol.-Gew.) Natriumalkoholat entsteht Bromessigester neben Äthylbromid, Essigester und Alkohol (SELL, SALZMANN, B. 7, 496). — *Darst.* Durch Eintropfen von Brom in siedenden Eisessig, dem 5% Schwefel zugesetzt sind (GENVRESSE, Bl. [3] 7, 365). Wasserfreier Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, wird mit einem kleinen Überschuß von Brom auf 80–90° erhitzt (LAPWORTH, Soc. 85, 41). Man erhitzt äquivalente Mengen Brom und Eisessig unter Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit am Rückflußkühler (MICHAEL, Am. 5, 202; vgl. PERKIN, DUPPA, A. 108, 106; HELL, MÜHLHAUSER, B. 11, 241; 12, 735). Durch Einw. von Brom und Phosphor auf Essigsäure und Zersetzung des entstandenen Bromacetyl-bromids mit Wasser (AUWERS, BERNHARDI, B. 24, 2218). Durch Einw. von Brom und Phosphor auf Essigsäureanhydrid und Zersetzung des Bromacetyl-bromids mit Wasser (LASSAR-COHN, A. 251, 341; vgl. VOLHARD, A. 242, 161).

Krystalle, anscheinend Rhomboeder (PERKIN, DUPPA, A. 108, 107); Tafeln (aus Ligroin) (LIGHTY, A. 319, 369). Nicht merklich hygroskopisch (LIGHTY). *F.*: 49–50° (SUDBOROUGH, LLOYD, Soc. 75, 477), 49,4° (LIGHTY, A. 319, 369), 50–51° (KACHLER, M. 2, 559). — *Kp.*: 208° (PERKIN, DUPPA, A. 108, 107), 196° (LASSAR-COHN, A. 251, 342);  $Kp_{250}$ : 168,3° (korr.) (PERKIN, Soc. 65, 425);  $Kp_{15}$ : 117–118° (SUDBOROUGH, LLOYD, Soc. 75, 477). —  $D_{20}^4$ : 1,9335;  $D_{20}^{25}$ : 1,9261;  $D_{20}^{30}$ : 1,9201;  $D_{20}^{35}$ : 1,9153;  $D_{20}^{40}$ : 1,9110 (PERKIN). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (PERKIN, DUPPA, A. 108, 107). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, Soc. 83, 1428. Ebullioskopisches Verhalten in Benzollösung: MAMELI, G. 33 I, 486. — Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 65, 425. Dissoziationskonstante  $k$ : 0,00156 bei 0° (KORTRIGHT, Am. 18, 368), 0,00146 bei 18° (DRUCKER, Ph. Ch. 49, 566), 0,00138 bei 25° (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 178). Leitfähigkeit in alkoh. Lösung: GODLEWSKI, C. 1904 II, 1275. Wird bei der Temperatur der flüssigen Luft durch Kathodenstrahlen gelb (GOLDSTEIN, B. 36, 1979).

Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes entstehen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Sauerstoff, Brom, Bromwasserstoff, Methylbromid und andere Produkte (KAUFLE, HERZOG, B. 42, 3868). — Bromessigsäure liefert beim Erhitzen mit Silberpulver auf 130° Bernsteinsäure (STEINER, B. 7, 184). — Bei der Destillation von bromessigsaurem Natrium im Vakuum entsteht Glykolid (BISCHOFF, WALDEN, A. 279, 47). Bei der Einw. von Wasser oder Basen auf Bromessigsäure entstehen wechselnde Mengen Glykolsäure (vgl. GLÖCKNER, A. Spl. 7, 116) und Diglykolsäure. Geschwindigkeit und Verlauf dieser Reaktionen: LOSSEN, EICHLOFF, A. 342, 115. Dynamik der Ersetzung des Broms durch Hydroxyl: SENTER, Ph. Ch. 70, 513; Soc. 95, 182. Gang der Zersetzung von bromessigsaurem Natrium durch Wasser: KASTLE, KEISER, Am. 15, 484. Geschwindigkeit des Bromaustausches in alkoh. Lösungen durch verschiedene Basen: SCHWEINBERGER, G. 31 II, 321. Kinetik der Reaktion mit Silbernitrat und Natronlauge (bimolekulare Reaktionen): EULER, B. 39, 2730. Geschwindigkeit der Umsetzung des Natriumsalzes mit Natriumthiosulfat: SLATOR, Soc. 87, 485. Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Bromessigsäure und Bariumrhodanid in Aceton-Lösung: DEMIERRE, DUBOUX, C. 1907 II, 1062. — Bromessigsäure liefert mit Stickstoffsulfid  $N_2S_4$  Bromacetamid und Bromdiacetamid (FRANCIS, Soc. 87, 1839). — Geschwindigkeit der Esterbildung: LIGHTY, A. 319, 371; vgl. SUDBOROUGH, LLOYD, Soc. 75, 477. Zersetzung der Ester durch langes Kochen: VANDELDE, C. 1898 I, 438. Bromessigsäure vereinigt sich mit Dimethylsulfid zu bromwasserstoffsäurem Dimethylthetin  $(CH_3)_2SBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ; analog, aber weniger vollständig reagieren höhere Dialkylsulfide (BROWN, LETTS, J. 1878, 681, 683). — Erzeugt auf der Haut Blasen (PERKIN, DUPPA, A. 108, 108).

$NaC_2H_3O_2Br$ . *Darst.* Man trägt unter Kühlung eine Lösung von 16,5 g Natrium in 165 g Alkohol und 250 ccm Äther in die Lösung von 100 g Bromessigsäure in 750 ccm Äther ein (BISCHOFF, WALDEN, A. 279, 46). —  $AgC_2H_3O_2Br$ . Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich explosionsartig bei 90° (PERKIN, DUPPA, A. 108, 109). —  $Pb(C_2H_3O_2Br)_2$ . Blättchen (NAUMANN, A. 129, 270). Schwer löslich in kaltem Wasser, mäßig leicht in heißem (PERKIN, DUPPA, A. 108, 109). —  $UO_2(C_2H_3O_2Br)_2 + NaC_2H_3O_2Br$  (CLARKE, OWENS, B. 14, 35).

**Methylester der Bromessigsäure**  $C_2H_3O_2Br = CH_2Br \cdot CO_2CH_3$ . *B.* Aus Bromessigsäure und Methylalkohol bei 100° (PERKIN, DUPPA, A. 108, 109). — *Kp.*: 144° (Zers.)

(P., D.). Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. — Geschwindigkeit der Umsetzung mit Natriumthiosulfat: SLATOR, *Soc.* 87, 484. Reagiert nach kurzem Erhitzen lebhaft mit Magnesium unter Bildung von Bernsteinsäuredimethylester und eines Produktes, das mit Wasser Essigsäuremethylester liefert (SPENCER, CREWDSON, *Soc.* 93, 1826).

**Äthylester, Bromessigester**  $C_2H_5O_2Br = CH_3Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Bromessigsäure und Alkohol im Druckrohr bei 100° (PERKIN, DUFFA, *A.* 108, 109). Aus Bromacetylchlorid und Alkohol (GAL, *A.* 132, 179). Aus Bromacetylbromid und Alkohol (NAUMANN, *A.* 129, 268; AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2218). Aus Bromessigsäure-anhydrid mit Alkohol (GAL, *C. r.* 71, 274). Aus Glykolsäureäthylester mit Phosphorpentabromid (HENRY, *A.* 156, 176). Aus Diazoessigsäureäthylester in Chloroformlösung mit Bromwasserstoffgas (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 430). Neben anderen Produkten bei Einw. von Bromcyan auf Diäthylamino-essigsäureäthylester (v. BRAUN, *B.* 40, 3939). Bei Einw. von (2 At.-Gew.) Brom auf (1 Mol.-Gew.) Natriumalkoholat, neben Äthylbromid, Essigester und Alkohol (SELL, SALZMANN, *B.* 7, 496). Aus Äthyl-dibromvinyl-äther  $CHBr:CHBr \cdot O \cdot C_2H_5$  und Äthylalkohol, neben Äthylbromid (IMBERT, Konsortium f. elektroch. Ind., D. R. P. 212592; *C.* 1909 II, 1024). Durch 7-stündiges Erhitzen von  $\beta, \beta$ -Dibrom- $\alpha$ -phenoxy-äthylen  $CBr_2:CH \cdot O \cdot C_6H_5$  mit alkoholischem Kali auf 110° (SLIMMER, *B.* 36, 290). — *Darst.* Man erwärmt 20 g Essigsäure, 3,4 g roten Phosphor und 110 g Brom 6 Stunden auf dem Wasserbade, destilliert das überschüssige Brom ab und gießt das Reaktionsprodukt in das 2–3-fache der theoretisch erforderlichen Menge absoluten Alkohols (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2219). — Flüssigkeit. Kp: 159° (PERKIN, DUFFA, *A.* 108, 110; ARONSTEIN, *B.* 14, 606); Kp: 168,7° (korr.) (PERKIN, *Soc.* 65, 427).  $D_4^{20}$ : 1,5282;  $D_4^{25}$ : 1,5059;  $D_4^{30}$ : 1,5002 (PERKIN, *Soc.* 65, 427);  $D_4^{35}$ : 1,51414 (PERKIN, *Soc.* 65, 430).  $n_D^{20}$ : 1,45160;  $n_D^{25}$ : 1,45420;  $n_D^{30}$ : 1,46631 (PERKIN). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 65, 427. Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. — Durch Einw. von Natrium in der Hitze und Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum entsteht (im Gemisch mit dem Ester einer amorphen Säure) der Triäthylester der Aceonitsäure  $C_3H_5(CO_2H)_3$  (s. u.) (BAEYER, *A.* 135, 308). Bromessigester setzt sich mit Magnesiumjodid in ätherischer Lösung zu Jodessigester und  $MgBr_2$  um (BODROUX, TABOURY, *C. r.* 144, 1217; *Bl.* [4] 1, 909). Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Bromessigester mit Kaliumfluorid in Glasgefäßen, so bilden sich Kaliumbromid, Siliciumfluorid und Glykolsäureester (SWARTS, *C.* 1903 I, 14). Bei der Einw. von Silbernitrat auf Bromessigester entstehen folgende Verbindungen: Glykolsäureäthylester, Äthylätherglykolsäureäthylester, Glykolsäureesternitrit  $CH_2(O \cdot NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Glykolsäureesternitrat  $CH_2(O \cdot NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Oxalsäurediäthylester, Oxalesternitroxid  $ON: C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 170), Dicyanoxyddicarbon-  
säureester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C: N: O$  (Syst. No. 3667) und eine Verbindung  $C_3O_2N(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ ,  
O: N: C: CO<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

dagegen kein Nitroessigester (SCHOLL, SCHÖFER, *B.* 34, 870). Geschwindigkeit der Umsetzung mit Thiosulfaten: SLATOR, *Soc.* 87, 484, 488. — Verbindet sich mit Dimethylsulfid zum Äthylester des Dimethylthetinbromids  $(CH_3)_2SBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (LETTIS, *J.* 1878, 685). Gibt mit der Mononatriumverbindung des Glycerins das Lacton  $HO \cdot CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \cdot CO \end{smallmatrix} CH_2$ ,

oder  $HO \cdot CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CO$  BISCHOFF, KLJARFELD, *B.* 40, 2809). Aus Bromessigester, Methylheptenon und Zink läßt sich Oxydihydrogeraniumsäureester herstellen (TIE-MANN, *B.* 31, 825). In ähnlicher Weise führt die Reaktion mit Zink und cyclischen Ketonen zu Oxyssäureestern vom Typus  $[CH_2]_x \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} CO_2 \cdot C_2H_5$  (WALLACH, *A.* 360, 27). Die Reaktion mit Benzophenon und Zink in Benzol führt zu  $\beta$ -Oxy- $\beta, \beta$ -diphenyl-propionsäureäthylester  $(C_6H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (RUPE, BUSOLT, *B.* 40, 4538). Mit Ortho-ameisensäureester und Zink entsteht ein Produkt, welches bei der Verseifung  $\beta$ -Äthoxyacrylsäure liefert (TSCHITSCHIBABIN, *J. pr.* [2] 73, 335). Bei der Reaktion mit Acetanhydrid und Zink wird C.C-Diacetyl-essigester  $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  erhalten (LUNIAK, *B.* 42, 4808). Erwärmt man Bromessigester mit Magnesium und wenig Jod in Äther, so erhält man bei Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure Acetessigester und  $\gamma$ -Bromacetessigester (STOLLÉ, *B.* 41, 954). Bromessigester setzt sich mit Quecksilberdiäthyl bei 150° zu Äthylquecksilberbromid, Essigester und Äthylen um (SELL, LIPPMANN, *Z.* 1866, 724). — Greift die Schleimhäute von Nase und Augen heftig an (PERKIN, DUFFA, *A.* 108, 110; NAUMANN, *A.* 129, 269).

**Aceonitsäure.**  $C_6H_5O_6 = C_3H_5(CO_2H)_3$  (vgl. auch RUHEMANN, ORTON, *B.* 27, 3457; ROGERSON, THORPE, *Soc.* 89, 635). *B.* Man läßt Natrium auf Bromessigsäureäthylester in der Hitze einwirken, destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum und verseift den (im Gemisch mit dem Ester einer amorphen Säure) entstandenen Triäthylester durch Barytwasser (BAEYER, *A.* 135, 308). Nadeln. Leicht löslich in Äther. —  $Ag_2C_6H_5O_6 + H_2O$ . Körniger

Niederschlag. — Calciumsalz. Die Lösung trübt sich beim Erwärmen. — Bariumsalz Schwerlösliche Krystalle.

Verbindung  $C_{12}H_{15}O_2N = C_6O_2N(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei der Einw. von Silbernitrit auf Bromessigester neben anderen Verbindungen (SCHOLL, SCHÖFER, B. 34, 880). — Gelbliches Öl.  $K_{p11}$ : 188–190°. — Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure entstehen Ammoniak und Oxalsäure, aber nicht Glykokoll.

$\beta$ -Chloräthylester der Bromessigsäure  $C_4H_5O_2ClBr = CH_2Br \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . B. Aus Chloressigsäure- $\beta$ -chloräthylester und KBr (HENRY, Bl. [2] 42, 260). — Flüssig.  $K_p$ : 213–215° (Zers.). D: 1,6499. — Liefert beim Verseifen Bromessigsäure.

$\beta$ -Bromäthylester  $C_4H_5O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . B. Aus 20 g Glykol und 210 g Bromacetyl bromid bei 50–60°, neben Bromessigsäureäthylenester (VORLÄNDER, A. 280, 198). —  $K_{p30}$ : 147–148°.

Propylester  $C_5H_7O_2Br = CH_2Br \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $K_{p75}$ : 178°. D<sup>15</sup>: 1,4166. D<sup>20</sup>: 1,4099. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Färbt sich am Licht gelb (STEINLEN, C. 1897 II, 659).

Isopropylester  $C_5H_9O_2Br = CH_2Br \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Gelbliche Flüssigkeit.  $K_{p75}$ : 165,5°. D<sup>15</sup>: 1,3989. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (STEINLEN, C. 1897 II, 659).

Isobutylester  $C_6H_{11}O_2Br = CH_2Br \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Gelbe Flüssigkeit.  $K_{p75}$ : 188°. D<sup>15</sup>: 1,3327. D<sup>20</sup>: 1,3269 (STEINLEN, C. 1897 II, 659).

Ester des linksdrehenden Amylalkohols (vgl. Amylalkohol, Bd. I, S. 385)  $C_7H_{13}O_2Br = CH_2Br \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . Molekulares Drehungsvermögen: WALDEN, Z. 30, 767; C. 1899 I, 327.

Isomylester  $C_7H_{15}O_2Br = CH_2Br \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$ .  $K_p$ : 207° (PERKIN, DUPPA, A. 108, 110).

Äthylenester  $C_6H_9O_4Br_2 = CH_2Br \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Br$ . B. Aus 20 g Glykol und 210 g Bromacetyl bromid bei 50–60°, neben Bromessigsäure- $\beta$ -bromäthylester (VORLÄNDER, A. 280, 198). Aus dem Mononatriumsalz des Glykols und Bromessigsäurebromid in Xylol (BISCHOFF, B. 40, 2804). — Öl.  $K_{p30}$ : 205–206° (V.). Mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol, kaum löslich in Wasser (V.).

$\alpha$ -Bromäthylester  $C_4H_5O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$ . B. Beim Eintropfen von Brom in auf 100–103° erhitztes  $\alpha$ -Chloräthyl-acetat (KESSEL, B. 10, 1995). —  $K_{p350-370}$ : 130–135°. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. D<sup>17</sup>: 1,962. Unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem absolutem Alkohol in Bromessigester, Äthylbromid, Acetal und Crotonaldehyd (KESSEL, B. 11, 1916).

Dibromäthylester  $C_4H_5O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br(?)$ . B. Aus  $\alpha$ -Bromäthylbromacetat und 1 Mol.-Gew. Brom bei 120° (KESSEL, B. 11, 1920). — Stark rauchendes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol unter Abscheidung eines Aldehyds.

Tribromäthylester  $C_4H_5O_2Br_3 = CH_2Br \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot CHBr_2(?)$ . B. Aus  $\alpha$ -Bromäthylbromacetat und 2 Mol.-Gew. Brom bei 160° (KESSEL, B. 11, 1920). — Stark rauchendes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. — Zersetzt sich mit Wasser und Alkohol unter Abscheidung eines Aldehyds.

Bromessigsäure-anhydrid, symm. Dibromacetanhydrid  $C_4H_4O_3Br_2 = CH_2Br \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Br$ . B. Das Bromid der Bromessigsäure gibt mit 1 Mol.-Gew. Natriumacetat ein gemischtes Anhydrid  $C_6H_8O \cdot O \cdot C_2H_3BrO$  (NAUMANN, A. 129, 273), das bei der Destillation in die Anhydride der Essigsäure und Bromessigsäure zerfällt:  $2C_6H_8O \cdot O \cdot C_2H_3BrO = (C_2H_3O)_2O + (C_2H_3BrO)_2O$  (GAL, Z. 1870, 597). — Flüssig.  $K_p$ : 245° (G.). — Liefert mit Wasser Bromessigsäure, mit Alkohol Bromessigester (G.).

Bromäthanoylchlorid, Bromacetylchlorid  $C_2H_3OClBr = CH_2Br \cdot COCl$ . B. Aus Bromessigsäure und Phosphortrichlorid (DE WILDE, A. 132, 171) oder  $SOCl_2$  (H. MEYER, M. 22, 418). —  $K_p$ : 127° (DE W.), 133–135° (GAL, A. 132, 179). D<sup>0</sup>: 1,908 (DE W.).

Bromäthanoylbromid, Bromacetyl bromid  $C_2H_3OBr_2 = CH_2Br \cdot COBr$ . B. Aus Acetylchlorid und Brom bei 100–140° (HÜBNER, A. 124, 321; GAL, A. 132, 179) oder durch Erwärmen am Rückflußkühler (NAUMANN, A. 129, 260). Aus Acetyl bromid und Brom (MULDER, Z. 1871, 693; vgl. GAL, A. 129, 54). Aus 1.1-Dibrom-äthen  $CBBr_2 \cdot CH_2$  durch Behandlung mit Sauerstoff (DEMOLE, B. 11, 316, 1307). — Darst. Man erwärmt 20 g Essigsäure, 3,4 g roten Phosphor und 110 g Brom 6 Stunden auf dem Wasserbade (AUWERS, BERNHARDI, B. 24, 2219). —  $K_p$ : 149–150° (NAUMANN, A. 129, 263). D<sup>25</sup>: 2,317 (N.). Dielektrizitätskonstante: WALDEN, Ph. Ch. 46, 174. Elektrisches Leitvermögen in flüssigem Schwefel-dioxyd: WALDEN, Ph. Ch. 43, 462. — Gibt mit 1 Mol.-Gew. Natriumacetat das gemischte

Anhydrid der Essigsäure und Bromessigsäure (NAUMANN, A. 129, 273; GAL, C. r. 71, 272). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Natriumacetat bei 160° Polyglykolid, Essigsäureanhydrid und Natriumbromid (NAUMANN, A. 129, 275). Bei der Einw. von Zink auf Bromacetyl bromid in Äther oder Essigester entsteht Keten  $CH_2:CO$  (STAUDINGER, KLEVER, B. 41, 595). Bromacetyl bromid läßt sich durch Zinkdimethyl in Methylisopropylcarbinol überführen (WINOGRADOW, A. 191, 128), durch Zinkdiäthyl in 3-Äthyl-hexanol-(4) ( $C_2H_5)_2CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$  (W., A. 191, 141).

**Bromäthanamid, Bromacetamid**  $C_2H_4ONBr = CH_2Br \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man schüttelt Bromessigsäureäthylester mit 20%igem Ammoniak bei 0° (KESSEL, B. 11, 2116; BUCHNER, PAPENDIECK, B. 25, 1160; STEINKOPF, B. 38, 2694). Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Benzollösung von Bromacetyl bromid bei -10° (BISCHOFF, B. 30, 2311; STEINKOPF). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 91° (BUCHNER, PAPENDIECK, B. 25, 1160). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Gibt bei der Destillation im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid Bromacetonitril (STEINKOPF). Gibt beim Erwärmen mit Anilin das Diamid  $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ , bei höherer Temperatur das Imid  $C_6H_5 \cdot N < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} > NH$  (BISCHOFF, B. 30, 2311).

Verbindung des Bromacetamids mit Hexamethylentetramin s. Bd. I, S. 589.

**N-Oxymethyl-bromacetamid**  $C_3H_5O_2NBr = CH_2Br \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Bromacetamid und Formaldehyd von 41% in Gegenwart von konz. Salzsäure (EINHORN, LADISCH, A. 343, 280, 281; EINHORN, D. R. P. 162395; C. 1905 II, 728). — Krystalle (aus Benzol). F: 94–95°.

Verbindung von N-Oxymethyl-bromacetamid mit Hexamethylentetramin s. Bd. I, S. 589.

**N-Chloracetyl-bromacetamid, symm. Chlorbrom-diacetamid**  $C_4H_5O_2NClBr = CH_2Br \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Durch 3-stündiges Erhitzen von Bromessigsäure und Chloracetonitril im Druckkolben auf 110° (KÖNIG, J. pr. [2] 69, 14). — Blättchen (aus Benzol). F: 180°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol, sehr wenig in Äther, Petroläther und Ligroin.

**Symm. Dibrom-diacetamid**  $C_4H_5O_2NBr_2 = CH_2Br \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$ . B. Durch Lösen von Bromessigsäure-imidbromid (s. u.) in verdünntem Alkohol (ENGLER, A. 133, 137; 142, 69). — Nadeln. F: 98°.

**$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -brom-äthyliden-phosphamidsäuredichlorid**  $C_2H_4ONCl_2BrP = CH_2Br \cdot CCl:N \cdot POCl_2$ . B. Aus Bromacetamid und Phosphorpentachlorid (STEINKOPF, B. 41, 3585). — Flüssig. Sehr zersetzlich. Wurde nicht rein erhalten.

**Bromacetimidbromid**  $C_2H_3NBr_2 = CH_2Br \cdot CBr:NH$ . B. Aus Acetonitril und Brom bei 100° (ENGLER, A. 133, 137; 142, 69). — Säulen. Sublimiert bei 65°. — Zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von Dibrom-diacetamid  $NH(CO \cdot CH_2Br)_2$ .

**Bromäthannitril, Bromacetonitril**  $C_2H_3NBr = CH_2Br \cdot CN$ . B. Aus Jodacetonitril und Bromwasser (HENRY, Bl. [2] 47, 400). Aus Piperidinoacetonitril und Bromcyan in der Wärme neben Bis-[cyanomethyl]-piperidiniumbromid  $C_6H_{10}NBr(CH_2 \cdot CN)_2$  und Cyanpiperidin  $C_5H_{10}N \cdot CN$  (v. BRAUN, B. 41, 2117). — Darst. Man destilliert 10 g Bromacetamid mit 12 g Phosphorperoxyd im Vakuum (STEINKOPF, B. 38, 2694; 41, 2542). — Gelbliches, stechend riechendes Öl, das die Augen zu Tränen reizt (v. BRAUN, STEINKOPF). Kp: 148–150° (HENRY); Kp<sub>760</sub>: 150–151° (v. B.); Kp<sub>24</sub>: 60–62° (St.); Kp<sub>13</sub>: 46° (v. B.). D: 1,771 (H.). Löslich in Äther. — Leicht verseifbar (v. B.). Reagiert mit Dimethylanilin auf dem Wasserbade unter Bildung von Trimethylphenylammoniumbromid (v. B., B. 41, 2121). Gibt mit Dimethylaminoacetonitril Dimethyl-bis-[cyanomethyl]-ammoniumbromid  $(CH_3)_2N(CH_2 \cdot CN)_2Br$  (v. B., B. 41, 2124), mit Piperidinoacetonitril Bis-[cyanomethyl]-piperidiniumbromid (v. B., B. 40, 3936). —  $CH_2Br \cdot CN + AgNO_3$ . B. Aus Bromacetonitril und konz. wäßr.  $AgNO_3$ -Lösung (SCHOLL, STEINKOPF, B. 39, 4396). Nadeln oder fast farblose Tafeln (aus Wasser von 50°). Beginnt bei ca. 110° zu sintern und sich zu zersetzen. Verpufft bei raschem Erhitzen.

**Bromäthanamidoxim, Bromäthenylamidoxim**  $C_2H_4ON_2Br = CH_2Br \cdot C:(N \cdot OH) \cdot NH_2$ . B. Aus Bromacetonitril durch eine methylalkoholische Lösung von Hydroxylamin bei 0° bis -8° (STEINKOPF, GRÜNUPF, B. 41, 3569). — Gelblichweiße Blättchen (aus Methylalkohol). F: 95–96°. Löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer löslich in Alkohol, sonst unlöslich. Reduziert beim Kochen alkalische Quecksilberchloridlösung.

**Fluorbromäthansäure, Fluorbromessigsäure**  $C_2H_3O_2BrF = CHFBr \cdot CO_2H$ . B. Durch vorsichtigen Zusatz von Eis zu Fluorbromacetyl bromid (SWARTS, C. 1903 I, 12). —

Farblose zerfließliche Krystalle. F: 49°. Kp: 183°; Kp<sub>30</sub>: 102°; Kp<sub>20</sub>: 94°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — Außerordentlich starke Säure; greift NaCl in der Hitze unter HCl-Entwicklung an. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit Wasser in HBr, HF und Glyoxylsäure, bei längerem Stehen einer verdünnten Lösung tritt die gleiche Zersetzung auch in der Kälte ein. Die Salze sind leicht löslich in Wasser und krystallisieren meist schlecht; ihre wäBr. Lösungen greifen Glas an; bei längerer Berührung mit Wasser zerfallen sie in Metallbromid und -fluorid, wenig Metallglyoxylat und freie Fluor- und Bromwasserstoffsäure und Glyoxylsäure. — Bariumsalz. Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

**Äthylester**  $C_2H_5O_2BrF = CHBrF \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Bromid der Säure mit absolutem Alkohol (SWARTS, C. 1899 I, 588). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 154°; D<sub>17</sub>: 1,55866 (S., C. 1903 I, 12). — Wird durch Kaliumjodid in Fluorjodessigsäureäthylester verwandelt (S., C. 1903 I, 12).

**Chlorid, Fluorbromacetylchlorid**  $C_2HOCIBrF = CHFBr \cdot COCl$ . B. Aus Fluorbromessigsäure und Phosphorchlorid (SWARTS, C. 1903 I, 12). — Farblose Flüssigkeit. Kp<sub>765</sub>: 98°. D<sub>14</sub>: 1,879. Unlöslich in Wasser.

**Bromid, Fluorbromacetylbromid**  $C_2HOB_2F = CHFBr \cdot COBr$ . B. Bei der Oxydation von Fluordibromäthylen  $CBr_2 \cdot CHF$ , neben etwas Dibromessigsäurefluorid (SWARTS, C. 1899 I, 588). — Flüssig. Kp: 112,5°; D<sub>10</sub>: 2,3136 (S., C. 1903 I, 12).

**Amid, Fluorbromacetamid**  $C_2H_5ONBrF = CHFBr \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Schütteln von Fluorbromessigsäureäthylester mit dem 2-fachen Volum einer 20%igen Ammoniaklösung (SWARTS, C. 1903 I, 12). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 44°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, fast unlöslich in kaltem Tetrachlorkohlenstoff.

**Difluorbromäthansäure, Difluorbromessigsäure**  $C_2HO_2BrF_2 = CF_2Br \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von Difluoressigsäure mit Brom im geschlossenen Rohr auf 160° (SWARTS, C. 1903 II, 710). — Farblose Blättchen (aus Chloroform). F: ca. 40°. Kp: 145–160°.

**Chlorbromäthansäure, Chlorbromessigsäure**  $C_2H_2O_2ClBr = CHClBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Chloressigsäure und Brom bei 160° (ČECH, STEINER, B. 8, 1174). — Flüssig. Kp: 201°.

Die Säure war nach CONRAD, BRÜCKNER (B. 24, 2996) mit Dibromessigsäure verunreinigt.

**Äthylester**  $C_2H_5O_2ClBr = CHClBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Erhitzen von Chlorbromessigsäure mit Alkohol (ČECH, STEINER, B. 8, 1174). — Flüssig. Kp: 160–163° (Zers.).

**Amid, Chlorbromacetamid**  $C_2H_5ONClBr = CHClBr \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Chlorbromessigsäureäthylester und wäBr. Ammoniak (ČECH, STEINER, B. 8, 1174). Aus Chlorbrommalonsäurediäthylester  $CClBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  mit konz. Ammoniak, neben anderen Produkten (CONRAD, BRÜCKNER, B. 24, 2995). Aus  $\alpha,\alpha$ -Chlorbromacetessigester und konz. Ammoniak (CONRAD, SCHMIDT, B. 29, 1045). Aus Chlorbromtetransäure  $\begin{matrix} CO-CH_2 \\ | \\ CClBr-CO \end{matrix} > O$  mit Ammoniak

(WOLFF, FERTIG, A. 312, 168). — Nadeln. F: 126° (ČECH, STEINER), 125–126° (WOLFF, FERTIG), 117° (CONRAD, BRÜCKNER). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser.

**Chlorbromacetyl-phosphamidsäure-diäthylester**  $C_6H_{12}O_4NClBrP = CHClBr \cdot CO \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Natriumalkoholat aus der alkoholischen Lösung des Produkts  $(CHClBr \cdot CO \cdot NH \cdot POCl_2)_2$ , das man aus  $\alpha$ -Dichlor- $\beta$ -brom-äthyliden-phosphamidsäuredichlorid  $CHClBr \cdot CCl:N \cdot POCl_2$  beim Stehenlassen an feuchter Luft erhält (STEINKOPF, KIRCHHOFF, B. 41, 3588). — Krystalle (aus Wasser). F: 67–68°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, ziemlich löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroin.

$\alpha,\beta$ -Dichlor- $\beta$ -bromäthyliden-phosphamidsäure-dichlorid  $C_2HONCl_2BrP = CHClBr \cdot CCl:N \cdot POCl_2$ . B. Aus Chlorbromacetamid und Phosphorpentachlorid bei ca. 90° (STEINKOPF, KIRCHHOFF, B. 41, 3588). — Gelbe Flüssigkeit.

**Fluorchlorbromäthansäure, Fluorchlorbromessigsäure**  $C_2HO_2ClBrF = CFCIBr \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Äthylester (s. u.) durch Verseifung mit der molekularen Menge Kalilauge (SWARTS, Bl. [3] 15, 1135). — F: ca. -5°. Kp: 181°.

**Äthylester**  $C_2H_5O_2ClBrF = CFCIBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Chlordibromessigsäureäthylester mit Silberfluorid bei 200° (SWARTS, Bl. [3] 15, 1135). — Kp: 151°.

**Fluorid, Fluorchlorbromacetylfluorid**  $C_2OCIBrF_2 = CFCIBr \cdot COF$ . B. Entsteht neben anderen Produkten aus Chlordibromacetylchlorid mit Antimonpentafluorid und Brom bei 100° (SWARTS, Bl. [3] 15, 1135). — Kp: 51°.

**Amid, Fluorchlorbromacetamid**  $C_2H_5ONClBrF = CFCIBr \cdot CO \cdot NH_2$ . Blättchen. F: 131,5° (SWARTS, Bl. [3] 15, 1135). Sublimierbar. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

**Dichlorbromäthansäure, Dichlorbromessigsäure**  $C_2H_2O_2Cl_2Br = CCl_2Br \cdot CO_2H$ . *B.* Bei  $\gamma$  Behandeln von Dichlorbromacetaldehyd  $CCl_2Br \cdot CHO$  mit rauchender Salpetersäure (NEUMEISTER, *B.* 15, 602). — Große vierseitige Prismen (aus konz. Salpetersäure), sehr hygroskopisch. *F*: 64°. *Kp*: 215° (Zers.). Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel weniger leicht in konz. Salpetersäure. — Die wäbr. Lösung löst Zink unter Bildung von Dichlorbromessigsäure. Wird durch Kochen mit Alkalien in  $CO_2$  und Dichlorbrommethan gespalten. Zieht auf der Haut Blasen. —  $NaC_2O_2Cl_2Br + 5H_2O$ . Große Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Äther. —  $KC_2O_2Cl_2Br + 3H_2O$ . Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. —  $Pb(C_2O_2Cl_2Br)_2 + H_2O$ . Stark glänzende Prismen. Unlöslich in kaltem Alkohol, nicht leicht löslich in kaltem Wasser.

**Äthylester**  $C_4H_5O_2Cl_2Br = CCl_2Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Schwach pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. *Kp*: 188–189° (NEUMEISTER, *B.* 15, 604).

**Dichlorbromorthoessigsäure-äthylester-chlorid-bromid,  $\alpha\beta\beta$ -Trichlor- $\alpha\beta$ -dibrom-diäthyläther**  $C_4H_5OCl_3Br_2 = CCl_2Br \cdot CClBr \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Äthyltrichlorvinyläther  $CCl_2 \cdot CCl \cdot O \cdot C_2H_5$  und Brom (BUSCH, *B.* 11, 446). — Krystalle. *F*: 17°.

**Dichlorbromäthanamid, Dichlorbromacetamid**  $C_2H_4ONCl_2Br = CCl_2Br \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Dichlorbromessigsäureäthylester und konz. Ammoniak, in der Kälte (NEUMEISTER, *B.* 15, 603). Aus symm. Tetrachlordibromaceton und konz. Ammoniak (LANDOLT, *B.* 25, 857). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). *F*: 139°; *Kp*: 253–255° (Zers.) (N.). Sehr leicht löslich in Äther, mäßig leicht in Alkohol, unlöslich in Chloroform (N.).

**N-Dichlorbromacetyl-phosphamidsäure-dimethylester**  $C_4H_7O_4NCl_2BrP = CCl_2Br \cdot CO \cdot NH \cdot PO(O \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid  $CCl_2Br \cdot CO \cdot NH \cdot POCl_2$  durch Methylalkohol im Dunkeln (STEINKOFF, KIRCHHOFF, *B.* 41, 3589). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 107°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Wasser, schwer in Chloroform, Äther, Ligroin.

**N-Dichlorbromacetyl-phosphamidsäure-diäthylester**  $C_6H_{11}O_4NCl_2BrP = CCl_2Br \cdot CO \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$ . Krystalle (aus Wasser) (STEINKOFF, KIRCHHOFF, *B.* 41, 3590). *F*: 76–77°. Meist sehr leicht löslich, außer in Ligroin und kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien.

**N-Dichlorbromacetyl-phosphamidsäure-dichlorid**  $C_2H_2O_2NCl_2BrP = CCl_2Br \cdot CO \cdot NH \cdot POCl_2$ . *B.* Bei der Einw. der Luftfeuchtigkeit auf  $\alpha\beta\beta$ -Trichlor- $\beta$ -brom-äthyliden-phosphamidsäuredichlorid  $CCl_2Br \cdot CCl \cdot N \cdot POCl_2$  (STEINKOFF, KIRCHHOFF, *B.* 41, 3589). — Krystalle (aus Ligroin). *F*: 147°. Sehr leicht löslich außer in Ligroin.

**$\alpha\beta\beta$ -Trichlor- $\beta$ -bromäthyliden-phosphamidsäure-dichlorid**  $C_2ONCl_3BrP = CCl_2Br \cdot CCl \cdot N \cdot POCl_2$ . *B.* Aus Dichlorbromacetamid und  $PCl_5$  bei 80–100° (STEINKOFF, KIRCHHOFF, *B.* 41, 3589). — Krystalle. *F*: ca. 68°.

**Dibromäthansäure, Dibromessigsäure**  $C_2H_2O_2Br_2 = CHBr_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Essigsäure und Brom beim Erhitzen im Sonnenlicht (PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 111). Aus Eisessig, Phosphor und überschüssigem Brom entsteht bei langdauerndem Erhitzen wenig Dibromacetyl bromid (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2219). Aus siedender Bromessigsäure mit Brom im Sonnenlicht (P., D., *A.* 110, 115). Beim Erhitzen von Bromessigsäure auf hohe Temperatur im Druckrohr (P., D., *A.* 108, 107). Bei Einw. von (4 At.-Gew.) Brom auf Essigester bei 160° (CARIUS, *B.* 3, 336; STEINER, *B.* 7, 506). Beim Einleiten von Bromdampf in Alkohol (Nebenprodukt bei der Bromalbereitung) (SCHÄFFER, *B.* 4, 368). Bei der Einw. von 3–4% iger unterbromiger Säure auf Acetylen, als Nebenprodukt (WITTORF, *JK.* 32, 98; *C.* 1900 II, 29). Bei Behandlung von  $\alpha\alpha\beta$ -Tribromäthylen mit Sauerstoff entsteht Dibromacetyl bromid (DEMOLE, *B.* 11, 318). — *Darst.* Durch Eintropfen von Brom in siedenden Eisessig, dem 5% Schwefel zugesetzt sind, zuletzt bei 150° (GENVRESSE, *Bl.* [3] 7, 365). — Weiße zerfließliche Krystallmasse (SCHÄFFER, *B.* 4, 368). *F*: 45–50° (SCH.), 48° (GENVRESSE). *Kp*: 232–234° (Zers.) (SCH.); *Kp*<sub>25</sub>: 195–197° (korr.) (PERKIN, *Soc.* 65, 425). Leicht löslich in Alkohol und Äther (PERKIN, DUPPA, *A.* 110, 116). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 65, 425. — Esterifizierungskonstante: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 477. —  $NH_4 \cdot C_2H_2O_2Br_2$ . Luftbeständige Säulen (SCHÄFFER, *B.* 4, 368) oder Blätter (PERKIN, DUPPA, *A.* 110, 116). —  $KC_2H_2O_2Br_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Säulen (SCH.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (P., D.). —  $AgC_2H_2O_2Br_2$ . Weiße Nadeln, am Licht sich schwärzend (SCH.). In Wasser schwer löslich. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Bromsilber, Glyoxylsäure (DEBUS, *Z.* 1866, 188) und Dibromessigsäure, ohne daß als Zwischenprodukt Bromglykolsäure entsteht (PERKIN, *J.* 1877, 695; *Soc.* 32, 90; vgl. PERKIN, DUPPA, *Z.* 1868, 424). Mit Alkohol zersetzt es sich in Dibromessigsäure, Dibromessigester und Diäthoxyessigsäureester  $(C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (P., *J.* 1877, 695). Mit absolutem

Äther auf 100° erhitzt, zerfällt das Salz in AgBr und eine ölige Verbindung  $C_2H_2O_2Br_2$ , die durch Wasser in Glyoxylsäure und Dibromessigsäure gespalten wird (P., J. 1877, 695; Soc. 32, 94; vgl. BECKURTS, OTTO, B. 14, 583, 585). —  $Ba(C_2HO_2Br)_2 + 4H_2O$ . Farblose Säulen (SCH.). Verwittert an der Luft. Krystallisiert nach BENEDIKT (A. 189, 169) mit  $6H_2O$ . —  $Pb(C_2HO_2Br)_2$ . Weiße Nadeln (SCH.).

**Methylester**  $C_2H_4O_2Br_2 = CHBr_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Man übergießt ein äquimolekulares Gemisch von Bromalcyanhydrin und entwässertem Natriumacetat mit Methylalkohol, erwärmt im Wasserbade und destilliert nach beendeter Reaktion im Dampfstrom (WILLSTÄTTER, B. 35, 1381). — Flüssig. Kp: 181,5–183,5° (korr.). — Liefert mit Dimethylamin zunächst das Dimethylamid der Dibromessigsäure, bei weiterer Einw. das Dimethylamid der Oxydimethylaminoessigsäure  $(CH_3)_2N \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ .

**Äthylester**  $C_2H_5O_2Br_2 = CHBr_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Erhitzen von Dibromessigsäure mit Äthylalkohol (PERKIN, DUFFA, A. 108, 112; 110, 117) unter Zusatz von Schwefelsäure (SCHÄFFER, B. 4, 369). Aus Dibromacetyl bromid und Alkohol (GAL, A. 129, 56). Durch Einw. von Bromalhydrat auf eine alkoholische Lösung von Kaliumcyanid (REMI, J. 7, 263). — Darst. Man trägt wasserfreies Natriumacetat (1 Mol.-Gew.) in eine Lösung von (1 Mol.-Gew.) Bromalcyanhydrin in absolutem Alkohol ein (KLEBS, H. 19, 303). — Öl. Kp: 192° (SCH.), 194° (GAL); Kp<sub>74</sub>: 120–121° (korr.) (PERKIN, Soc. 65, 427). D<sub>4</sub>: 1,9277; D<sub>20</sub>: 1,9025; D<sub>25</sub>: 1,8960 (PERKIN, Soc. 65, 427); D<sub>15</sub>: 1,92232 (PERKIN, Soc. 65, 430). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,49840; n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,50167; n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,51731 (PERKIN). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN. — Gibt mit Ammoniak Dibromacetamid (KESSEL, B. 11, 2116).

**Bromid, Dibromacetyl bromid**  $C_2HOBr_3 = CHBr_2 \cdot COBr$ . B. In geringer Menge aus Essigsäure mit viel überschüssigem Brom und mit Phosphor (AUWERS, BERNHARDI, B. 24, 2219). Aus Acetyl bromid und Brom bei 150° (GAL, A. 129, 55). Aus Tribromäthylen und Sauerstoff (DEMOLE, B. 11, 313). — Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit (G.). Kp: 194° (G.). — Liefert mit Alkohol Dibromessigsäureäthylester (G.). Gibt in wäBr. Suspension mit 25%igem Ammoniak Dibromacetamid (STEINKOFF, B. 38, 2695; vgl. SCHÄFFER, B. 4, 369).

**Gemischtes Anhydrid des Dibromorthoessigsäuredibromids und der Bromessigsäure, Bromessigsäure- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetrabromäthyl-ester**  $C_2H_2O_2Br_5 = CHBr_2 \cdot CBr_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Br$  (?). B. Aus Bromessigsäure-tribromäthylester (s. S. 215) und Brom im geschlossenen Rohr bei 170° (KESSEL, B. 11, 1920). — Kp: 175–177°. — Wird durch Wasser rasch zersetzt. Ebenso durch absoluten Alkohol, wobei Äthylbromid, Bromessigsäureester und Dibromessigsäureester auftreten, aber keine aldehydartige Verbindung.

**Dibromäthanamid, Dibromacetamid**  $C_2H_3ONBr_2 = CHBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Dibromacetyl bromid mit wäBr. Ammoniak unter Kühlung (STEINKOFF, B. 38, 2695). Aus Dibromessigsäureäthylester mit Ammoniak (SCHÄFFER, B. 4, 369). Aus  $\alpha,\alpha$ -Dibromacetessigester mit konz. Ammoniak (CONRAD, SCHMIDT, B. 29, 1046). Aus Dibrommalonsäure-diäthylester mit gut gekühltem alkoholischem Ammoniak, neben Diamino-malonamid (CONRAD, BRÜCKNER, B. 24, 3002). Aus Dibromtetransäure  $\begin{matrix} CO-CH_2 \\ | \\ CBr_2-CO \end{matrix} O$  mit konz. Ammoniak (WOLFF, SCHWABE, A. 291, 242). Aus Pentabromaceton mit Ammoniak (S. CLOEZ, A. 122, 121; BENEDIKT, A. 189, 169). Beim Kochen von Pentabromacetessigsäureamid  $CBr_3 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$  mit Wasser (STOKES, v. PECHMANN, B. 19, 2698). Aus Cyanessigsäure und Brom in ätherischer oder wäBr. Lösung (STEINKOFF, B. 38, 2695). Durch Einw. von Brom auf Asparagin, neben Tribromacetamid (GUARESCHI, B. 9, 1435). — Darst. Man schüttelt Dibromessigester mit 6 Vol. 20%igem wäBr. Ammoniak (KESSEL, B. 11, 2116). — Nadeln. F: 156° (SCHÄFFER), 155–156° (STEINKOFF), 154–155° (WOLFF, SCHWABE). — Gibt bei der Destillation über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum Dibromacetonitril (STEINKOFF, B. 38, 2695).

**Dibromäthannitril, Dibromacetonitril**  $C_2HNB_2 = CHBr_2 \cdot CN$ . B. Bei der Destillation von Dibromacetamid über Phosphorsäureanhydrid im Vakuum (STEINKOFF, B. 38, 2695). — Gelbliches, stechend riechendes Öl. Kp<sub>24</sub>: 67–69°. Reizt die Augen zu Tränen.

**Dibromäthanamidoxim, Dibromäthenylamidoxim**  $C_2H_4ON_2Br_2 = CHBr_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH_2$ . B. Aus Dibromacetonitril und Hydroxylamin in Methylalkohol bei nicht über 0° (STEINKOFF, GRÜNUPF, B. 41, 3570). — Nadeln (aus Toluol). F: 120°. Löslich in Äther, Methylalkohol, Alkohol, Aceton, schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol, unlöslich in Ligroin. — Hydrochlorid. Pulver. F: 163–165° (Zers.). Unlöslich in Äther, Benzol, Toluol.

**Fluordibromäthansäure, Fluordibromessigsäure**  $C_2H_2O_2Br_2F = CBr_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem zugehörigen Fluorid durch Behandlung mit Eiswasser und fraktionierte Destillation bei 50–60 mm (SWARTS, *C.* 1898 II, 702). — Farblose hygroskopische Krystalle. *F*: 26,5°. *Kp*<sub>760</sub>: 198°. *Kp*<sub>80</sub>: 130°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther und Chloroform. Leitfähigkeit:  $\mu_{\infty} = 360,1$ . — Gibt beim Kochen der Lösung Fluordibrommethan. Liefert mit Alkohol leicht den Fluordibromessigester. — Die Salze hinterlassen beim Erhitzen das Bromid des Metalls; sie zerfallen in heißer wäbr. Lösung unter Abscheidung von Fluordibrommethan und Entwicklung von  $CO_2$ . —  $NaC_2O_2Br_2F$ . Krystalle aus Alkohol-Äther. Zerfließlich. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Sw., *C.* 1897 II, 1099; 1898 II, 703). —  $KC_2O_2Br_2F$ . Blättchen aus Alkohol. Nicht hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser (Sw., *C.* 1897 II, 1099). —  $Ca(C_2O_2Br_2F)_2$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Sw., *C.* 1898 II, 703). —  $Ba(C_2O_2Br_2F)_2 + 6H_2O$ . Krystallinisch. Zerfließlich. Löslich in Alkohol (Sw., *C.* 1897 II, 1099; 1898 II, 703).

**Äthylester**  $C_4H_5O_2Br_2F = CBr_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch allmählichen Zusatz des Fluorids zu absolutem Alkohol in der Kälte und Versetzen der Lösung mit Salzwasser (SWARTS, *C.* 1898 II, 703). — Farblose Flüssigkeit von campherartigem Geruch. *Kp*<sub>760</sub>: 173°. *D*<sub>12</sub>: 1,7851; *D*<sub>20</sub>: 1,77097.

**Fluorid, Fluordibromacetylfluorid**  $C_2OBr_2F_2 = CBr_2 \cdot COF$ . *B.* Aus symm. Difluordibromäthylen durch Oxydation an der Luft (SWARTS, *C.* 1897 II, 1099). — *Darst.* Durch Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Tribromacetylchlorid mit 2 Mol.-Gew. Antimonfluorür und  $\frac{1}{3}$  Mol.-Gew. Brom am Rückflußkühler auf 130°, neben Tribromacetylfluorid und Fluorchlorbromacetylfluorid (Sw., *C.* 1898 II, 702). — Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. *Kp*<sub>760</sub>: 75,4° (Sw., *C.* 1898 II, 702). — Gibt mit Wasser Fluordibromessigsäure, mit Alkohol den Äthylester (Sw., *C.* 1898 II, 702, 703).

**Amid, Fluordibromacetamid**  $C_2H_2ONBr_2F = CBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Äthylester der Säure durch konz. wäbr. Ammoniak (SWARTS, *C.* 1898 II, 703). — Prismen. *F*: 136°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.

**Chlordibromäthansäure, Chlordibromessigsäure**  $C_2H_2O_2ClBr_2 = CClBr_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von Chlordibromacetaldehyd mit rauchender Salpetersäure auf 100° (NEUMEISTER, *B.* 15, 603). — Blättchen (aus konz. Salpetersäure). *F*: 89°. *Kp*: 232–234° (Zers.). — Die wäbr. Lösung löst Zink unter Bildung von Chlorbromessigsäure (?) und dann von Chloressigsäure. Wird durch Kalilauge schon in der Kälte allmählich zersetzt in Kohlendioxyd und Chlordibrommethan. —  $KC_2O_2ClBr_2 + 2H_2O$ . Breite glänzende Prismen. Mäßig leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Pb(C_2O_2ClBr_2)_2 + H_2O$ . Warzenförmig gruppierte Nadeln. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser.

**Äthylester**  $C_4H_5O_2ClBr_2 = CClBr_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. *Kp*: 203° (NEUMEISTER, *B.* 15, 604).

**Fluorid, Chlordibromacetylfluorid**  $C_2OClBr_2F = CClBr_2 \cdot COF$ . *B.* Entsteht neben anderen Körpern beim Erhitzen von Chlordibromacetylchlorid mit  $SbF_3$  und Brom auf 100° (SWARTS, *Bl.* [3] 15, 1135). — *Kp*: 114°.

**Amid, Chlordibromacetamid**  $C_2H_2ONClBr_2 = CClBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Chloressigsäureäthylester mit Ammoniak (NEUMEISTER, *B.* 15, 604). Beim Einleiten von  $NH_3$  in eine ätherische Lösung von symm. Dichlortetrabromaceton  $CClBr_2 \cdot CO \cdot CClBr_2$  (LEVY, JEDLIKA, *A.* 249, 75). Beim Behandeln von Hexachlordibromacetylaceton  $CCl_2Br \cdot CO \cdot CCl_2Br$  mit  $NH_3$  (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 238). Beim Sättigen einer Lösung von Trichlorpentabromacetylaceton  $CClBr_2 \cdot CO \cdot CClBr \cdot CO \cdot CClBr_2$  in Benzol mit  $NH_3$  (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1721). — Kleine, glänzende, monoklin-prismatische (FOCK, *A.* 249, 78) Tafeln (aus Chloroform). *F*: 125° (N.), 127° (L., J.), 127–128° (Z., K., *B.* 23, 1721). Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol, schwer in Schwefelkohlenstoff und Benzol (N.; Z., K., *B.* 23, 1721). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure (3 Tle.  $H_2SO_4$ , 2 Tle. Wasser) Chlordibromessigsäure (L., J.).

**Tribromäthansäure, Tribromessigsäure**  $C_2H_2O_2Br_3 = CBr_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Zersetzung von Tribromacetylchlorid mit Wasser (GAL, *A.* 129, 57). Beim Erhitzen einer wäbr. Lösung von Malonsäure mit Brom (PETRIEW, *B.* 8, 730). Durch Oxydation von Perbromäthylen mit rauchender Salpetersäure (NEF, *A.* 308, 324). — *Darst.* Man erwärmt Bromal schwach mit rauchender Salpetersäure und überläßt die Mischung einige Stunden sich selbst (SCHÄFFER, *B.* 4, 370). — Monoklin-prismatische (GROTH, *B.* 4, 370) Krystalle. *F*: 135° (PETRIEW; GAL), 131° (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 477), 129–131° (BILTZ, *B.* 35, 1536), 130° (SCHÄFFER). *Kp*: 245° (Zers.) (SCH.). Leicht löslich in Wasser,

Alkohol und Äther (SCH.), schwer in kaltem Ligroin (BILTZ, *B.* 35, 1536). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 65, 426. Leitfähigkeit:  $\mu_{\infty} = 357,9$  (SWARTS, *C.* 1898 II, 703). Leitfähigkeit der Lösungen in  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$ : WALDEN, *Z. a. Ch.* 25, 209. — Esterifizierungskonstante: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 477. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol unter Abspaltung von Bromoform (SCH.). Quantitativer Verlauf der Zersetzung mit Wasser und Basen: LOSSEN, EICHLOFF, *A.* 342, 122. —  $\text{NaC}_2\text{O}_4\text{Br}_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Blätter. Zerfällt leicht in Bromoform und Natriumcarbonat (SCHÄFFER, *B.* 4, 371). —  $\text{KC}_2\text{O}_4\text{Br}_3 + \text{C}_2\text{HO}_4\text{Br}_3$ . Zersetzt sich beim Übergießen mit Aceton unter Bildung von Kohlendioxyd und Bromoform (KOBOWSEW, *Ж.* 36, 248; *C.* 1904 I, 1642). —  $\text{KC}_2\text{O}_4\text{Br}_3 + \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Weißes Pulver (KOBOWSEW, *Ж.* 35, 652; *C.* 1903 II, 1238). —  $\text{AgC}_2\text{O}_4\text{Br}_3$ . Kleine blättrige Krystalle. Sehr unbeständig (SCH.). —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_4\text{Br}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Dünne Tafeln (SCH.). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{O}_4\text{Br}_3)_2$ . Nadeln (SCH.).

**Äthylester**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_3 = \text{CBr}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Tribromacetyl bromid mit Alkohol (GAL, *A.* 129, 56). — *Darst.* Man leitet Chlorwasserstoff unter Kühlung in eine Lösung von 50 g Tribromessigsäure in 250 g absolutem Alkohol und destilliert (BROCHE, *J. pr.* [2] 50, 98). — Kp:  $225^\circ$  (G.); Kp<sub>73</sub>:  $148^\circ$  (korr.) (PERKIN, *Soc.* 65, 428). D: 2,2568; D<sub>20</sub>: 2,2300; D<sub>25</sub>: 2,2226 (PERKIN, *Soc.* 65, 428); D<sub>4</sub><sup>25</sup>: 2,24175 (PERKIN, *Soc.* 65, 430).  $n_D^{25}$ : 1,53952;  $n_D^{20}$ : 1,54377;  $n_D^{15}$ : 1,56281 (PERKIN). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN.

**$\beta,\beta,\beta$ -Tribromäthylester**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}_3 = \text{CBr}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CBr}_3$ . *B.* Aus Bromal unter Einw. von Aluminiumäthylat als Kondensationsmittel (TISCHTSCHENKO, GRIGORJEW, *Ж.* 38, 511; *C.* 1906 II, 1554).

**Bromid, Tribromacetyl bromid**  $\text{C}_2\text{OBr}_4 = \text{CBr}_3\cdot\text{COBr}$ . *B.* Aus Acetyl bromid und Brom bei  $200^\circ$  (GAL, *A.* 129, 56). Durch Einw. eines Gemisches von konz. Schwefelsäure und wasserfreier Salpetersäure auf Tetrabromäthylen (BILTZ, *B.* 35, 1536). — Kp:  $220^\circ$  bis  $225^\circ$ . — Gibt mit Wasser Tribromessigsäure, mit Alkohol Tribromessigester (G.).

**Gemischtes Anhydrid des Tribromorthoessigsäuredibromids und der Bromessigsäure, Bromessigsäure-pentabromäthylester**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}_6 = \text{CBr}_3\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus Bromessigsäure- $\alpha$ - $\beta,\beta,\beta$ -tetrabromäthylester (S. 219) und 1 Mol.-Gew. Brom (KESSEL, *B.* 11, 1920). — Kp:  $195$ – $198^\circ$  (Zers.).

**Tribromäthanamid, Tribromacetamid**  $\text{C}_2\text{H}_2\text{ONBr}_3 = \text{CBr}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Durch 12-stündiges Stehen von abgekühltem Tribromessigsäureäthylester mit überschichtetem überschüssigem, wäbr. Ammoniak bei  $0^\circ$  (BROCHE, *J. pr.* [2] 50, 99). Durch Einw. von Ammoniak auf Hexabromaceton (WEIDEL, GRUBER, *B.* 10, 1148). Entsteht, neben Dibromacetamid, bei der Einw. von Brom auf Asparagin (GUARESCHI, *B.* 9, 1435). — Monoklin-prismatische (BŘEZINA, *Z. Kr.* 5, 586) Blättchen. F:  $121$ – $122^\circ$ . Unzersetzt sublimierbar. Schwer löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Chloroform, leicht in heißem Alkohol und Äther (W., GR.). — Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge Bromoform, Ammoniak und Kohlendioxyd (W., GR.).

**N-Tribromacetyl-phosphamidsäure-dichlorid**  $\text{C}_2\text{HO}_2\text{NCl}_2\text{Br}_3\text{P} = \text{CBr}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{POCl}_2$ . *B.* Bei der Einw. der Luftfeuchtigkeit auf  $\alpha$ -Chlor- $\beta,\beta,\beta$ -tribrom-äthyliden-phosphamidsäuredichlorid  $\text{CBr}_3\cdot\text{CCl}_2\text{N}\cdot\text{POCl}_2$  (STEINKOPF, GRÜNUPP, *B.* 41, 3586). — Krystalle (aus Benzol). F:  $105$ – $106^\circ$ . Zersetzt sich an der Luft. — Gibt mit methylalkoholischem Natriummethylat Dibrommethoxyacetyl-phosphamidsäuredimethylester  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{PO}(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$ .

**$\alpha$ -Chlor- $\beta,\beta,\beta$ -tribrom-äthyliden-phosphamidsäure-dichlorid**  $\text{C}_2\text{ONCl}_2\text{Br}_3\text{P} = \text{CBr}_3\cdot\text{CCl}_2\text{N}\cdot\text{POCl}_2$ . *B.* Aus Tribromacetamid und Phosphorpentachlorid bei  $90$ – $110^\circ$  (STEINKOPF, GRÜNUPP, *B.* 41, 3586). — Flüssigkeit, die beim Aufbewahren krystallinisch erstarrt.

**Tribromäthannitril, Tribromacetonitril**  $\text{C}_2\text{NBr}_3 = \text{CBr}_3\cdot\text{CN}$ . *B.* Beim Destillieren von 20 g Tribromacetamid mit 50 g Phosphorsäureanhydrid (BROCHE, *J. pr.* [2] 47, 304; 50, 100; vgl. STEINKOPF, *B.* 41, 2542). — Rotes Öl. Kp:  $170^\circ$  (B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (B., *J. pr.* [2] 50, 101). — Geht durch Einw. von Feuchtigkeit in Tribromacetamid zurück (B.). Gibt mit Ammoniak Bromoform und Ammoniumbromid (B.). Bei anhaltendem Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff entsteht trimolekulares Tribromacetonitril (B.).

**Tribromäthanamidoxim, Tribromäthenylamidoxim**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}_2\text{Br}_3 = \text{CBr}_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Aus Tribromacetonitril und Hydroxylamin in Methylalkohol unter Eis-Kochsalz-Kühlung (STEINKOPF, GRÜNUPP, *B.* 41, 3571). — F:  $126^\circ$ . Zersetzt sich nach wenigen Tagen. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Alkohol, sonst kaum löslich oder unlöslich.

## d) Jod-Derivate.

**Jodäthansäure, Jodessigsäure**  $C_2H_3O_2I = CH_2I \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. eines Gemisches von 8 At.-Gew. Brom und 3 At.-Gew. Jod in Chloroformlösung auf Eisessig bei Gegenwart von rotem Phosphor (SERNOW, *JK.* 32, 807; *C.* 1901 I, 665). Durch Kochen von Essigsäureanhydrid mit Jod und Jodsäure (SCHÜTZENBERGER, *C. r.* 66, 1344; *Z.* 1868, 484). Aus Chloressigsäure und Kaliumjodid in wäBr. Lösung bei 50° (V. MEYER; vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, 1. Aufl., Bd. I [Leipzig 1893], S. 716; ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *B.* 41, 2853). Durch Verseifen des Jodessigsäureäthylesters mit konz. Barytwasser (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 125; *C. r.* 49, 94). — Farblose Tafeln (aus Wasser). *F.*: 83° (A., G.), 82° (P., D.). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 647. — Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes entsteht Methylenjodid neben Sauerstoff, Jod, Jodwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (KAUFLER, HERZOG, *B.* 42, 3869). Mit konz. Jodwasserstoffsäure erfolgt schon in der Kälte Reduktion zu Essigsäure, indem Jod frei wird (KÉKULÉ, *A.* 131, 223). Gibt mit Thionylchlorid Jodacetylchlorid neben Jodessigsäureanhydrid (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *B.* 41, 2853). Esterifizierungskonstante: SUBBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 478. — Ätzt die Haut (A., G.). —  $Ba(C_2H_3O_2I)_2$ . Kristalle, löslich in Wasser (P., D.). —  $Pb(C_2H_3O_2I)_2$ . Prismen. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser zu Glykolsäure und Bleijodid (P., D.).

**Methylester**  $C_2H_3O_2I = CH_2I \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von Chloressigsäuremethylester mit Kaliumjodid und Alkohol (ARONSTEIN, KRAMPS, *B.* 14, 604). — Erstickend riechende Flüssigkeit. *Kp.*: 169–171° (korr.). — Zersetzt sich erst bei 320° in Essigsäuremethylester, Essigsäure, Methyljodid, Jod, Kohle u. a. m.

**Äthylester**  $C_4H_5O_2I = CH_3I \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bromessigester, Kaliumjodid und 3 Vol. Alkohol bleiben einige Stunden bei 40–50° im Dunkeln stehen (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 125). Aus Bromessigester und Magnesiumjodid in ätherischer Lösung (BODROUX, TABOURY, *C. r.* 144, 1217; *Bl.* [4] 1, 909). Durch Einw. von Chloressigester auf eine alkoholische Lösung von Kaliumjodid (KÉKULÉ, *A.* 131, 223; TIEMANN, *B.* 31, 825) oder auf eine ätherische Lösung von Magnesiumjodid (BODROUX, *C. r.* 140, 1597; *Bl.* [3] 33, 833). Aus Jodorthoessigester durch Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,4) (NEF, *A.* 298, 352). Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Dijodacetylen  $Cl:Cl$  mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge auf 80–100°, neben Orthojodessigester, Acetylen, Kohlenoxyd und viel Aldehydharz (NEF, *A.* 298, 348). — Farbloses Öl (NEF). *Kp.*: 178–180° (BUTLEROW, *B.* 5, 479);  $Kp_{250}$ : 142,5–143,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* 65, 428);  $Kp_{25}$ : 85–86° (BODROUX, TABOURY, *C. r.* 144, 1217; *Bl.* [4] 1, 910);  $Kp_{16}$ : 73° (NEF), 75–78° (TIEMANN, *B.* 31, 825);  $Kp_{12}$ : 69° (NEF).  $D_{25}^{24}$ : 1,702 (Bo., T.);  $D_{20}^{25}$ : 1,8080;  $D$ : 1,8320 (PERKIN, *Soc.* 65, 428);  $D_{15}^{25}$ : 1,8173 (PERKIN, *Soc.* 65, 431).  $n_D^{25}$ : 1,50789;  $n_D^{17}$ : 1,52683 (PERKIN). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN. Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. — Zeigt in flüchtigem Schwefeldioxyd kaum meßbares elektrisches Leitvermögen (WALDEN, *B.* 35, 2028). — Zersetzt sich leicht am Licht unter Jodabscheidung (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 127). Wird von Alkalien in der Wärme leicht verseift (BUTLEROW, *B.* 5, 479), desgleichen durch Erhitzen mit Salpetersäure (NEF, *A.* 298, 353). Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriumthiosulfat: SLATOR, *Soc.* 87, 482. Gibt mit alkoholischem Natriumäthylat in der Kälte glatt Äthoxyessigester (NEF, *A.* 298, 352). Setzt sich mit Äthyljodid bei 230° in Essigester und Äthylenjodid um (ARONSTEIN, KRAMPS, *B.* 13, 489; *A.* B. 14, 606). Mit Dimethylsulfid entsteht (neben Methyljodid) Methylthioglykolsäureester  $CH_3 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , der zum kleinen Teil mit überschüssigem Jodessigester Thiodiglykolsäureester  $S(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  bildet (LETTS, COLLIE, *J.* 1878, 685). Aus Jodessigester, Methylheptonon (Bd. I, S. 741) und Zink läßt sich Oxydihydrogeraniumsäureester herstellen (BARBIER, BOUVEAULT, *C. r.* 122, 393; TIEMANN, *B.* 31, 825). Der bei der Reaktion zwischen Jodessigester, Magnesium und Acetophenon in Benzol erhaltene Ester liefert bei der Destillation  $\beta$ -Methylzimtsäureester (SCHRÖTER, *B.* 37, 1092). Analog erhält man unter Verwendung von Methyl-*p*-tolyl-keton  $\beta$ -*p*-Dimethylzimtsäureester (SCHRÖTER, *B.* 40, 1597). Aus Jodessigester, Magnesium und Propiophenon läßt sich der  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -phenyl-hydracrylsäureester  $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  gewinnen (SCH., *B.* 40, 1598). Jodessigester liefert mit Anilinomagnesiumjodid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot MgI$  in ätherischer Lösung Jodacetanilid (BODROUX, TABOURY, *C. r.* 144, 1438; *Bl.* [4] 1, 911), mit *o*-Toluidinomagnesiumjodid in Äther Jodacet-*o*-toluid (BODROUX, *C. r.* 141, 195; *Bl.* [3] 35, 519). — Riecht außerordentlich stechend, greift die Schleimhäute der Augen stark an (TIEMANN, *B.* 31, 825).

**$\beta$ -Chloräthylester**  $C_4H_5O_2Cl = CH_2I \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus Chloressigsäure- $\beta$ -chloräthylester und KI (HENRY, *Bl.* [2] 42, 260). — Dickflüssig. *D.*: 1,954.

**Jodorthoessigsäuretriäthylester**  $C_8H_{11}O_3I = CH_2I \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3$ . *B.* Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Dijodacetylen  $Cl:Cl$  mit überschüssiger alkoholischer

**Kalilauge** (2–3 Mol.-Gew.) auf 80–100°, neben Jodessigester, Acetylen, Kohlenoxyd und viel Aldehydharz (NEF, A. 208, 348). — Farbloses Öl.  $K_{p_{11}}$ : 93°. An der Luft sich bräunend. — Riecht sehr stechend, greift die Augen stark an.

**Propylester der Jodessigsäure**  $C_6H_5O_2I = CH_2I \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $K_p$ : 198°. D: 1,6794 (HENRY, Bl. [2] 43, 617).

**Jodessigsäure-anhydrid, symm. Dijod-acetanhydrid**  $C_4H_4O_3I_2 = CH_2I \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2I$ . B. Beim Aufbewahren von Jodacetylchlorid in lose verschlossenen Flaschen (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, B. 41, 2854). Aus Jodessigsäure und Thionylchlorid beim Erwärmen auf 45–50°, neben Jodacetylchlorid (A., G.). — Krystalle. F: 46°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester und Äther, sehr wenig in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. Trübt sich beim Aufbewahren.

**Jodäthanoylchlorid, Jodacetylchlorid**  $C_2H_2OClI = CH_2I \cdot COCl$ . B. Aus Jodessigsäure mit Thionylchlorid bei 45–50° (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, B. 41, 2853). — Schweres Öl.  $K_{p_{11}}$ : 49–52°. D<sup>25</sup>: 2,25.

**Jodäthanamid, Jodacetamid**  $C_2H_4ONI = CH_2I \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man läßt eine alkoholische Lösung von Chloracetamid einige Tage mit festem Kaliumjodid stehen (MENSCHUTKIN, JERMOLAJEW, Z. 1871, 6) oder kocht sie mit Natriumjodid (v. BRAUN, B. 41, 2144). — Krystalle (aus Wasser). F: 95° (v. B.). In heißem Wasser reichlich löslich (M., J.). — Gibt mit Dimethylanilin auf dem Wasserbade das Additionsprodukt  $C_6H_5 \cdot NI(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (v. B.).

Verbindung von Jodacetamid mit Hexamethylentetramin s. Bd. I, S. 589.

**N-Oxymethyl-jodacetamid**  $C_3H_5O_2NI = CH_2I \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 1 g Jodacetamid, 0,5 g Formaldehyd von 41% und 0,2 g Chlorwasserstoff (EINHORN, LADISCH, A. 343, 282; vgl. E., D. R. P. 162395; C. 1905 II, 728). Aus Jodacetamid, Formaldehyd und  $K_2CO_3$  (E., L.). — Blättchen (aus Wasser). F: ca. 130° (E., L.). Spaltet beim Erhitzen Jod und Formaldehyd ab (E.).

Verbindung von N-Oxymethyl-jodacetamid mit Hexamethylentetramin s. Bd. I, S. 589.

**Jodäthannitril, Jodacetonitril**  $C_2H_2NI = CH_2I \cdot CN$ . B. Durch Erhitzen von Dimethylcyanomethyl-phenylammoniumjodid  $C_6H_5 \cdot NI(CH_3)_2(CH_2 \cdot CN)$  auf 100°, neben Trimethylphenylammoniumjodid und Methylphenylaminoacetonitril (v. BRAUN, B. 41, 2134). — Darst. Durch 3-stdg. Erhitzen von 112 g Chloracetonitril mit 300 g gepulvertem Kaliumjodid und 300 g Methylalkohol auf dem Wasserbade (SCHOLL, B. 29, 2416; vgl. STEINKOPF, B. 41, 2542; HENRY, Bl. [2] 47, 400). Aus Methylphenylaminoacetonitril  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CN)$  und Methyljodid auf dem Wasserbade in zugeschmolzenem Gefäß, neben Trimethylphenylammoniumjodid (v. BRAUN, B. 41, 2134). — Heftig riechendes Öl.  $K_{p_{20}}$ : 182–184° (Zers.);  $K_{p_{12}}$ : 76–77° (SCHOLL, B. 29, 2417);  $K_{p_{10}}$ : 75° (v. Br., B. 41, 2135). D: 2,3065 (H.). — Wird schon durch kaltes Wasser unter Verseifung allmählich gelöst (v. Br.). Gibt mit Hydroxylamin Jodäthennylamidoxim (STEINKOPF, BOHRMANN, B. 40, 1642). Reagiert mit Silbernitrit in siedendem Benzol unter Bildung von „Dicyanmethazonsäure“  $C_4H_2O_3N_4$  (s. u.) und einer Verbindung  $C_6H_4O_2N_4$  (s. S. 224) (SCHOLL, B. 29, 2418). Mit tertiären fett-aromatischen Aminen können auf Grund des Gleichgewichts  $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 + CH_2I \cdot CN \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2(CH_2 \cdot CN)I \rightleftharpoons C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN + ICH_3$  je nach den Bedingungen quartäre Cyanomethyl-ammoniumjodide oder durch deren Zerfall Cyanomethylamine und Alkyljodide entstehen (v. BRAUN, B. 41, 2130). So entsteht mit Dimethylanilin unterhalb 10° Dimethyl-cyanomethyl-phenylammoniumjodid (v. Br., B. 41, 2133), mit Tetramethylbenzidin bei 100° symm. Dimethylbis-cyanomethyl-benzidin (v. Br., B. 41, 2143), mit Tetramethyldiaminodiphenylmethan bei 100° neben dessen Dijodmethylat das Monojodmethylat des Trimethyl-cyanomethyl-diaminodiphenylmethans  $I(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CN$  und symm. Dimethyl bis-cyanomethyl-diaminodiphenylmethan  $[NC \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CH_2$  (v. Br., B. 41, 2141).

Verbindung mit Silbernitrat  $CH_2I \cdot CN + AgNO_3$ . B. Neben anderen Produkten aus Jodacetonitril und Silbernitrit, gelöst in Acetonitril bei 0° (SCHOLL, STEINKOPF, B. 39, 4393). — Darst. Aus Jodacetonitril mit einer konz. wäßr. Silbernitrat-Lösung (SCH., St.). — Fast farblose Blättchen (aus Wasser von 50°). F: 121°. Verpufft bei raschem Erhitzen über freier Flamme. — Gibt bei der trocknen Destillation im Vakuum  $AgNO_3$ , AgI, Jodacetonitril und Cyanmethylnitrat  $O_2N \cdot O \cdot CH_2 \cdot CN$ . Zersetzt sich beim Aufbewahren selbst im Dunkeln, rascher beim Erhitzen in wäßr. Lösung über 60°, desgl. beim Erwärmen der Lösung in konz. Salpetersäure.

„Dicyanmethazonsäure“, „Cyanmethazonsäure“  $C_4H_2O_3N_4$ . Zur Konstitution vgl.: SCHOLL, B. 34, 867; MEISTER, B. 40, 3441. B. Entsteht neben der Verbindung  $C_6H_4O_2N_4$  (s. S. 224) beim allmählichen Eintragen von 46 g Silbernitrit, vermisch mit 46 g Sand, in ein bis zum Sieden erwärmtes Gemisch aus 50 g Jodacetonitril und 50 g Benzol (SCHOLL, B.

**29, 2418).** Man verdunstet die abfiltrierte Lösung im Wasserbade und fraktioniert den Rückstand (je 20 g) im Vakuum. — Dickes Öl.  $Kp_{12}$ : 160–162° (SCH.). — Explodiert bei plötzlichem Erhitzen (SCH.). Beim Kochen mit Wasser entsteht die Verbindung  $C_6H_4O_2N_4$  (SCH.). Wird durch Kochen mit rauchender Salpetersäure nicht zersetzt (SCH.). Beim Auflösen in Alkalien entsteht Alkalicyanid (SCH.). Alkoholisches Natron spaltet Natriumnitrit ab (SCH.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entstehen Oxalsäure, Ammoniumchlorid und Hydroxylamin-Hydrochlorid (SCH.). Bei der Einw. auf Benzylamin in Benzol entsteht Benzylammoniumnitrit (SCH.).

Verbindung  $C_6H_4O_2N_4$ . *B.* Entsteht neben „Cyanmethazonsäure“ (s. S. 223) aus Jodacetoneitril und Silbernitrit in Benzol (SCHOLL, *B.* 29, 2420). Bei mehrstündigem Kochen von „Cyanmethazonsäure“ mit viel Wasser. — Krystalle (aus Wasser). *F*: 72°. Löslich in ca. 20 Tln. siedendem Wasser, unlöslich in Ligroin und kaltem Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, sehr leicht in Aceton. — Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge Natriumcyanid. Mit konz. Salzsäure entsteht Oxalsäure.

**Jodäthanamidoxim, Jodäthenylamidoxim**  $C_2H_5ON_2I = CH_2I \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ . *B.* Aus Jodacetoneitril und Hydroxylamin in Methylalkohol (STEINKOPF, BOHRMANN, *B.* 40, 1642). — Blättchen (aus Alkohol). *F*: 123–124° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, schwer in Äther. Die wäbr. Lösung wird mit Eisenchlorid braun, mit Alkalien grün.

**Acetylderivat des Jodäthenylamidoxims**  $C_4H_7O_2N_2I = CH_2I \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Benzol). *F*: 103–105°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Benzol (STEINKOPF, BOHRMANN, *B.* 40, 1643).

**Fluorjodäthansäure, Fluorjodessigsäure**  $C_2H_2O_2IF = CHIF \cdot CO_2H$ . *B.* Durch vorsichtige Verseifung von Fluorjodessigsäureäthylester mit Wasser (SWARTS, *C.* 1903 I, 13). — Farblose Blättchen (aus Äther). *F*: 74°.

**Äthylester**  $C_4H_6O_2IF = CHIF \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Fluorbromessigsäureäthylester und Kaliumjodid (SWARTS, *C.* 1903 I, 13). — Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. *Kp*: 180° (geringe Zers.); *Kp*<sub>30</sub>: 103°. *D*<sub>11</sub>: 1,6716.

**Amid, Fluorjodacetamid**  $C_2H_3ONIF = CHIF \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Fluorjodessigsäureäthylester und Ammoniak (SWARTS, *C.* 1903 I, 13). — Farblose Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). *F*: 92,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in siedendem Tetrachlorkohlenstoff.

**Chlorjodäthanamid, Chlorjodacetamid**  $C_2H_3ONClI = CHClI \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man behandelt Diazoessigester in Chloroform mit Chlorjod und läßt den entstehenden unreinen Chlorjodessigester mit Ammoniak reagieren (WILLSTÄTTER, HOTTENROTH, *B.* 37, 1786). — Nadelchen (aus Ligroin). *F*: 140–141°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser, Ligroin.

**Dijodäthansäure, Dijodessigsäure**  $C_2H_2O_2I_2 = CHI_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Dijodessigsäureäthylester (s. u.) durch Schütteln mit Kalkmilch in der Kälte (PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 351). Aus Malonsäure und Jodsäure, neben Trijodessigsäure (ANGELI, *B.* 26, 596). — Hellgelbe Nadeln. *F*: 110° (A.). In Wasser mäßig löslich (P., D.). —  $AgC_2HO_2I_2$ . Gelbes kristallinisches Pulver (P., D.). —  $Ba(C_2HO_2I_2)_2$ . Hellgelbe Krystalle, in Wasser mäßig löslich (P., D.). —  $Pb(C_2HO_2I_2)_2$ . Gelber Niederschlag (P., D.).

**Methylester**  $C_3H_4O_2I_2 = CHI_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Dibromessigsäuremethylester und Kaliumjodid in alkoholischer Lösung (WILLSTÄTTER, *B.* 35, 1381). — Öl. — Liefert mit Dimethylamin in benzolischer Lösung Bis-dimethylamino-essigsäuremethylester. Reizt die Schleimhäute.

**Äthylester**  $C_4H_6O_2I_2 = CHI_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Erwärmen von Dibromessigsäureäthylester mit Kaliumjodid und Alkohol (PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 354). Beim Erwärmen von Dichloressigester mit kristallisiertem Jodcalcium (SPINDLER, *A.* 231, 273). Beim Eintragen von Jod in eine ätherische Lösung von Diazoessigsäureäthylester (CURTIUS, *J. pr.* [2] 36, 433). — Hellgelbe Flüssigkeit (C.). Nicht destillierbar (C.). Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig (C.). — Gibt in Benzol-Lösung mit Ammoniak Dijodacetamid (P., D.; C.; WILLSTÄTTER, HOTTENROTH, *B.* 37, 1787). — Reizt die Schleimhäute von Augen und Nase heftig (P., D.).

**Amid, Dijodacetamid**  $C_2H_4ONI_2 = CHI_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Dijodessigester und konz. wäbr. Ammoniak (PERKIN, DÜPPA, *A.* 117, 356; CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 434). Aus Dijodessigester und Ammoniak in Benzol-Lösung (WILLSTÄTTER, HOTTENROTH, *B.* 37, 1787). Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von Diazoacetamid (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 434). — Prismen (aus kochendem Wasser). Wird bei 170° gelb, erweicht gegen 198° und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 201–202° (C.). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol usw. (C.). — Wird durch Kochen mit Salzsäure kaum angegriffen (C.). Wird von heißer konz. Kalilauge schwer zersetzt (C.).

**Trijodäthansäure, Trijodessigsäure**  $C_2HO_2I_3 = Cl_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Aufkochen von 5 g Malonsäure mit einer Lösung von 5 g Jodsäure in 20 g Wasser bis zum Eintreten einer lebhaften Kohlendioxydentwicklung; man kühlt rasch ab und filtriert nach 2–3 Tagen die ausgeschiedene Trijodessigsäure ab (ANGELI, *B.* 26, 596). — Gelbe Blättchen. *F.* 150° (Zers.). — Zerfällt beim Erwärmen mit Essigsäure in Jodoform und Kohlendioxyd.

#### e) Nitro-Derivate.

**Nitroäthansäure, Nitroessigsäure**  $C_2H_3O_4N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Kaliumsalz bzw. das Natriumsalz entsteht, wenn man zu 50%iger Kalilauge bzw. Natronlauge Nitromethan bei 45–50° zutropfen läßt und die so erhaltene Lösung des methazon-sauren Alkalis zum Sieden erhitzt (STEINKOPF, *B.* 42, 3927). Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von fulminursurem Ammonium, Ammonium-aci-nitroacetonitril, Ammonium-aci-nitroacetamid oder von Methazonsäure mit 50%iger Kalilauge (Str., *B.* 42, 2029). Die freie Säure entsteht durch Zerlegung der Alkalisalze in trockenem Äther mittels trocknen Chlorwasserstoffs (Str., *B.* 42, 3928). — Nadeln (aus Chloroform). *F.* 87–89° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Chloroform, Benzol, Toluol, unlöslich in Petroläther (Str., *B.* 42, 3929). — Wird durch Feuchtigkeit bald zersetzt. Gibt beim Erhitzen mit Wasser Nitromethan. Liefert mit starker Kalilauge das Kaliumsalz (Str., *B.* 42, 3929). — Natriumsalz. Wasserhaltige Krystalle (aus Natronlauge) (1:1) (Str., *B.* 42, 3928). —  $K_2C_2HO_4N$ . Nadeln (aus starker Kalilauge + Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Methylalkohol und Alkohol. Die wäbr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung (Str., *B.* 42, 2029).

**Methylester**  $C_3H_5O_4N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. einer Lösung von 18 g absoluter Salpetersäure in 14 g Essigsäureanhydrid auf eine Lösung von 30 g Acetessigsäuremethylester in 14 g Essigsäureanhydrid bei 32–34° (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] 31, 853). Als Kaliumsalz aus Phenylnitroisoxazol  $C_6H_5 \cdot C - C(NO_2) = CH$  und methyl-  

$$\begin{array}{c} N \text{---} O \\ | \quad | \\ C \quad C \end{array}$$
 alkoholischer Kalilauge; man zerlegt das Salz durch Salzsäure (WIELAND, *A.* 328, 248). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{25}$ : 107° (W.).  $Kp_{16}$ : 94–95° (Bou., W.).  $D_4^{20}$ : 1,320 (Bou., W.). Wenig löslich in Wasser (Bou., W.). — Reagiert in alkalischer Lösung mit Diazobenzolsulfonsäure (W.). Die Salze sind explosiv (W.). —  $NH_4C_3H_4O_4N$ . *B.* Durch Einleiten von  $NH_3$  in die ätherische Lösung (Bou., W.). Weiße Blättchen (aus Methylalkohol). Löslich in Wasser. —  $KC_3H_4O_4N$ . Farblose Blättchen. Zersetzungspunkt: 242° (W.).

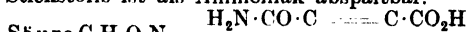
**Äthylester**  $C_4H_7O_4N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man behandelt Nitromalonsäure-diäthylester mit wäbr. Kalilauge (2 Mol.-Gew.) in der Wärme und neutralisiert dann mit Salzsäure (WAHL, *C. r.* 132, 1053). Das Ammoniumsalz des Esters (s. S. 226) entsteht bei Einw. von Ammoniak auf  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -dimethyl-acrylsäureäthylester (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 131, 748). Durch Einw. von Silbernitrit auf Bromessigsäureäthylester kann Nitroessigsäureäthylester nicht erhalten werden (SCHOLL, SCHÖFER, *B.* 34, 870). — *Darst.* In ein 35° warmes Gemisch von 50 g Acetessigester und 25 g Essigsäureanhydrid läßt man ein kaltes Gemisch von je 27 g absoluter Salpetersäure und Essigsäureanhydrid eintropfen, wobei man die Temperatur möglichst zwischen 32° und 34° hält; nach beendigtem Zusatz der Säure gießt man die Reaktionsmasse sofort in Wasser, äthert aus und entzieht der ätherischen Lösung den gebildeten Nitroessigester durch Pottasche- oder Sodalösung (B., W., *Bl.* [3] 31, 851; vgl. STEINKOPF, *B.* 37, 4625). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 93–95°;  $Kp_{25}$ : 105–107°;  $D_4^{20}$ : 1,226;  $D_4^{20}$ : 1,1992 (W., *Bl.* [3] 25, 921). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol (Bou., W., *C. r.* 131, 748). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ :  $1,4 \times 10^{-6}$  bei 25° (LEY, HANTZSCH, *B.* 89, 3154). Die wäbr. Lösung reagiert gegen Lackmustinktur sauer (L., H.). Leicht löslich in Alkalien (W.). — Bei Einw. von Natriumamalgal entsteht Glykokoll (Bou., W., *C. r.* 131, 749; W., *Bl.* [3] 25, 922), bei Behandlung mit Aluminiumamalgal in ätherischer Lösung Glykokolläthylester und anscheinend Hydroxylaminoessigsäureäthylester (W., *Bl.*

[3] 25, 923). Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei 100° das Ammoniumsalz des Nitro-acetamids (STEINKOPF, *B.* 37, 4626; RATZ, *M.* 26, 1490). Zerlegt man das Ammoniumsalz des Nitroessigesters mit verdünnter Salzsäure, so entstehen neben Nitroessigester hochsiedende Produkte, unter denen sich Furoxandicarbonsäurediäthylester (Syst. No. 4645) befindet (BOUV., BONGERT, *C. r.* 132, 1571; WIELAND, SEMPER, GMELIN, *A.* 367, 53). Versetzt man eine Lösung von Ammonium-aci-nitroessigsäureäthylester mit einer Lösung von Mercurichlorid, so entsteht ein Niederschlag von Mercuri-aci-nitroessigesteranhydrid  $O-\overset{NO}{\underset{Hg}{\text{C}}}-C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$  (SCHOLL, NYBERG, *B.* 39, 1957). —  $NH_4C_4H_6O_4N$ . *B.* Aus dem Ester mit kaltem alkoholischem Ammoniak (RATZ, *M.* 26, 1490). Weiße Nadelchen (aus  $NH_3$ -haltigem Alkohol) (R.). F: 102–103° (BOU., W., *C. r.* 131, 748). —  $NaC_4H_6O_4N$ . Feine Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol (W., *Bl.* [3] 25, 922). —  $KC_4H_6O_4N$ . Weiße Blättchen (aus siedendem Alkohol) (BOUV., W.) oder Nadeln (L., H.). F: 257° (Zers.) (L., H.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (BOU., W.). Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (L., H.). —  $AgC_4H_6O_4N$ . Weißes amorphes Pulver. Wenig löslich in kaltem Wasser (W., *Bl.* [3] 25, 922).

**Isobutylester**  $C_4H_{11}O_4N = O_2N\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Einw. einer Lösung von 25 g absoluter Salpetersäure in 20 g Essigsäureanhydrid auf eine Lösung von 50 g Acetessigsäureisobutylester in 20 g Essigsäureanhydrid bei 32–34° (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] 31, 853). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_8$ : 102°. —  $KC_6H_{10}O_4N$ . Weiße Blättchen (aus wenig Wasser).

**Amid, Nitroacetamid**  $C_2H_4O_3N_2 = O_2N\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ . *B.* Als Ammoniumsalz beim Erhitzen von Nitroessigester mit konz. alkoholischem Ammoniak auf 100° (STEINKOPF, *B.* 37, 4625; RATZ, *M.* 26, 1489). Aus Nitromalonester und Ammoniak unter Druck bei 100° (RATZ, *M.* 25, 703). Aus Nitromalonamid beim Kochen mit Alkalien oder mit einem großen Überschuß von wäßr. Ammoniak (RATZ, *M.* 25, 707). Beim Sättigen einer Lösung von 5 g Nitroacetonitril und 2,3 g absolutem Methylalkohol in 10 ccm trockenem Äther mit Chlorwasserstoff (STEINKOPF, *B.* 42, 619). — Nadeln (aus Benzol). F: 106–107°; zersetzt sich bei 115° (St., *B.* 42, 620). Leicht löslich in Wasser, reichlich in Alkohol, Aceton, wenig in Benzol, unlöslich in Ligroin (R., *M.* 25, 709; St., *B.* 37, 4626). — Liefert bei der Behandlung mit Chlor unter Kühlung Dichlornitroacetonitril (St., *B.* 42, 620). Gibt in wäßr. Lösung (auch als Ammoniumsalz) mit (4 At.-Gew.) Brom Dibromnitroacetamid (RATZ, *M.* 25, 724). Gibt (auch als Ammoniumsalz) mit Thionylchlorid in Äther bei ca. 50° Nitroacetimidchlorid (?) (STEINKOPF, BOHRMANN, *B.* 41, 1051). Das Ammoniumsalz liefert beim Kochen mit 50%iger Kalilauge nitroessigsaures Kalium (St., *B.* 42, 2030). Destilliert man Nitroacetamid mit 5 Mol.-Gew. konz. Kalilauge, so entsteht eine dreibasische Säure  $C_2H_3O_6N_3$  (s. u.) (RATZ, *M.* 25, 715). Durch allmähliche Einw. von 8 Mol.-Gew.  $\frac{1}{2}$  n-Kalilauge bei 100° entsteht Methazonsäure (Bd. I, S. 627) (R., *M.* 25, 719). Das Ammoniumsalz des Nitroacetamids liefert mit Formaldehyd eine Verbindung  $(C_2H_5O_2N_2)_x$  (s. u.) (R., *M.* 26, 1528). Es reagiert mit einer Benzoldiazoniumsulfatlösung unter Bildung von Nitroglyoxylsäureamid-phenylhydrazon  $C_6H_5\cdot NH\cdot N\cdot C(NO_2)\cdot CO\cdot NH_2$  (St., *B.* 41, 1050 Anm. 2). —  $NH_4C_2H_3O_3N_2$ . Prismatische Nadeln (aus 60%/igem Alkohol). Zersetzungspunkt: 152° (St., *B.* 37, 4626; 42, 620), 149–150° (R., *M.* 26, 1490). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

**Verbindung**  $(C_2H_5O_2N_2)_x$ . *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Nitroacetamids und Formaldehyd (RATZ, *M.* 26, 1528). — Weißes Pulver. Löslich in ca. 770 Tln. kaltem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in verdünnten Alkalien und Ammoniak und aus dieser Lösung durch Säuren fällbar. Die Hälfte des Stickstoffs ist als Ammoniak abspaltbar.



$HO\cdot N\cdot O\cdot N\cdot OH$  (?). *B.* Aus Nitroacetamid bei der Destillation mit 5 Mol.-Gew. konz. Kalilauge (RATZ, *M.* 25, 716). — Hygroskopische Nadeln mit  $\frac{3}{4}H_2O$ . F: 45° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Chloroform. Zersetzt sich schon beim Stehen im Vakuum. Gibt mit Silbernitrat keine Fällung. —  $(NH_4)_3C_2H_3O_6N_3$ . Krystallinisches weißes Pulver. Gibt mit Silbernitrat eine gelbliche, explosive, sich rasch schwärzende Silberverbindung.

**Säure**  $C_2H_3O_6N_3$ . *B.* Aus einem bei der Methylierung von Nitroacetamid auftretenden Körper bei der Einw. von Kalilauge (RATZ, *M.* 25, 739). — Weiße Krystalle. F: 101° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform. —  $KC_2H_3O_6N_3$ . Weiße Krystalle (aus 50%/igem Alkohol). Fast unlöslich in Alkohol. —  $AgC_2H_3O_6N_3$ . Weiße Nadelchen. Schwer löslich. Verpufft beim Erhitzen lebhaft.

**Alkyläther des Nitroacetamids**  $Alk\cdot O_2N\cdot CH\cdot CO\cdot NH_2$  s. bei Glyoxylsäure, Syst. No. 279.

**Nitroacetimidchlorid** (?)  $C_2H_3O_2N_2Cl = O_2N \cdot CH_2 \cdot CCl : NH$  (?). *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Nitroacetamids und Thionylchlorid bei 50–60° oder aus Nitroacetamid und Thionylchlorid in Äther bei ca. 50° (STEINKOPF, BOHRMANN, *B.* 41, 1051). — Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 157–158°. Löslich in Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol. — Gibt beim Kochen mit Wasser eine Verbindung  $C_2H_4O_2N_2$ , die sich bei etwa 121° heftig zersetzt und in wäbr. Lösung mit  $FeCl_3$  blutrote Färbung gibt.

**Nitroäthannitril, Nitroacetonitril**  $C_2H_3O_2N_2 = O_2N \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus Methazonsäure  $O_2N \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot OH$  (Bd. I, S. 627) in ätherischer Lösung durch Behandeln mit Thionylchlorid bei 30–55° (STEINKOPF, BOHRMANN, *B.* 41, 1048; vgl. *Str.*, *B.* 42, 619). — Gelbliches, leicht bewegliches Öl von eigentümlichem Geruch. Zersetzt sich beim Erhitzen.  $D_{18}^{25} : 1,36$  (*Str.*, *B.* 42, 619). Leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Benzol (*Str.*, *B.* 41, 1049). — Das Ammoniumsalz gibt in wäbr. Lösung mit Chlor Dichlornitroacetonitril (*Str.*, *B.* 42, 620), mit Brom Dibromnitroacetonitril (*Str.*, *B.* 41, 1051). Es liefert beim Kochen mit 50%iger Kalilauge nitroessigsäures Kalium (*Str.*, *B.* 42, 2030). Bei der Behandlung von Nitroacetonitril mit Natriumnitrit und Schwefelsäure entsteht Cyanmethylnitrolsäure  $O_2N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CN$  (*Str.*, *B.* 42, 619). Beim Sättigen der Lösung von 5 g Nitroacetonitril und 2,3 g absolutem Methylalkohol in 10 ccm Äther mit HCl entsteht Nitroacetamid (*Str.*, *B.* 42, 619). Das Ammoniumsalz setzt sich mit salzsaurem Hydroxylamin zu Nitroäthenylamidoxim  $O_2N \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$  um (*Str.*, *B.* 41, 1050). Es liefert in wäbr. Lösung mit Benzoldiazoniumnitratlösung Cyannitroformaldehyd-phenylhydrazon  $O_2N \cdot C(CN) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (*Str.*, *B.* 41, 1050). —  $NH_4C_2HO_2N_2$ . Gelblichweiße Krystalle (aus Alkohol + Benzol). Färbt sich beim Erhitzen dunkler und zersetzt sich bei ca. 130–135°. Sehr leicht löslich in Wasser (*Str.*, *B.* 41, 1048).

Ein Polymeres des Nitroacetonitrils  $(CHON)_x$  s. bei Fulminursäure, Syst. No. 171.

**Nitroäthanamidoxim, Nitroäthenylamidoxim**  $C_2H_5O_2N_2 = O_2N \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Nitroacetonitrils und salzsaurem Hydroxylamin in Wasser (STEINKOPF, BOHRMANN, *B.* 41, 1050). — Gelbliche Krystalle (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 108°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Methylalkohol, sonst fast unlöslich. — Gibt mit Eisenchlorid in wäbr. Lösung eine violettschwarze Färbung.

**Dichlornitroäthanamid, Dichlornitroacetamid**  $C_2H_3O_2N_2Cl_2 = O_2N \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Nitroacetamids in Wasser durch Chlor (STEINKOPF, *B.* 41, 3590). — Krystalle (aus Wasser).  $F : 94-95^\circ$ . Leicht löslich in Äther, Alkohol, schwer in Chloroform, Ligroin, Benzol, sehr wenig in Wasser. — Gibt mit Phosphorpentachlorid bei ca. 60°  $\alpha, \beta$ -Trichlor- $\beta$ -nitro-äthyliden-phosphamidsäuredichlorid  $O_2N \cdot CCl_2 \cdot CCl : N \cdot POCl_2$ .

**N-Dichlornitroacetyl-phosphamidsäurediäthylester**  $C_6H_{11}O_6N_2Cl_2P = O_2N \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus N-Dichlornitroacetyl-phosphamidsäuredichlorid  $O_2N \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot POCl_2$  durch absol.-alkoh. Natriumäthylat (STEINKOPF, *B.* 41, 3591). — Nadeln (aus Ligroin).  $F : 56^\circ$ .

**N-Dichlornitroacetyl-phosphamidsäuredichlorid**  $C_2HO_2N_2Cl_2P = O_2N \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot POCl_2$ . *B.* Bei der Einw. der Luftfeuchtigkeit auf  $\alpha, \beta$ -Trichlor- $\beta$ -nitro-äthyliden-phosphamidsäuredichlorid  $O_2N \cdot CCl_2 \cdot CCl : N \cdot POCl_2$  (STEINKOPF, *B.* 41, 3591). — Krystalle (aus Benzol).  $F : 165^\circ$  (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Chloroform, kaum in Benzol, unlöslich in Ligroin.

**N- $\alpha, \beta$ -Trichlor- $\beta$ -nitro-äthyliden-phosphamidsäuredichlorid**  $C_2O_2N_2Cl_2P = O_2N \cdot CCl_2 \cdot CCl : N \cdot POCl_2$ . *B.* Aus Dichlornitroacetamid und Phosphorpentachlorid bei ca. 60° (STEINKOPF, *B.* 41, 3590). — Krystalle. Beginnt bei 55–60° zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, schwer in kaltem Benzol.

**Dichlornitroäthannitril, Dichlornitroacetonitril**  $C_2O_2N_2Cl_2 = O_2N \cdot CCl_2 \cdot CN$ . *B.* Man sättigt eine wäbr. Lösung des Ammoniumsalzes des Nitroacetonitrils mit Chlor (STEINKOPF, *B.* 42, 620). — Farbloses, zu Tränen reizendes Öl.  $Kp_{760} : 39^\circ$ . Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck.

**Bromnitroessigsäuremethylester**  $C_2H_4O_2NBr = O_2N \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Eintragen des Kaliumsalzes des Nitroessigsäuremethylesters in eine Lösung von Brom in Chloroform (WIELAND, *A.* 328, 249). — Farblose, schwach stechend riechende Flüssigkeit.  $Kp_{14} : 103^\circ$  (WIE.). Flüchtig mit Wasserdampf. Nicht in jedem Verhältnisse mit Wasser mischbar (WIE.). — Scheidet aus wäbr. Jodkaliumlösung Jod ab (WILLSTÄTTER, HOTTENROTH, *B.* 87, 1785). —  $NH_4C_2H_3O_2NBr$ . Farbloses Krystallmehl.  $F : 143^\circ$  (WIE.). — Silbersalz. Farblose Krystalle (WIE.).

**Bromnitroäthanamid, Bromnitroacetamid**  $C_2H_3O_3N_2Br = O_2N \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Als Ammoniumsalz bei 8-wöchigem Stehen von Bromnitroessigsäuremethylester mit konz. wäbr. Ammoniak (WILLSTÄTTER, HOTTENROTH, *B.* **37**, 1785). Als Kaliumsalz aus 1 Mol.-Gew. Dibromnitroacetamid,  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. arseniger Säure und 2 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in konz. Alkohol (RATZ, *M.* **26**, 1527). Aus Dibromnitroacetamid bei der Einw. von weniger als  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Kalilauge und einem großen Überschuß von Harnstoff (RATZ, *M.* **25**, 726). — Weiße Nadeln (aus Benzol). *F*:  $79^\circ$  (R.),  $80-81^\circ$  (W., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff, schwer in Petroläther, leicht in kaltem Wasser mit stark saurer Reaktion (W., H.). — Gibt in alkoholischer Lösung mit Bromnitromalonamid Nitromalonamid und Dibromnitroacetamid (R., *M.* **26**, 1528). —  $KC_2H_3O_3N_2Br$ . Wetzsteinförmige Krystalle (aus 70%igem Alkohol). Verpufft beim Erhitzen (R., *M.* **25**, 728). — Bleisalz. Schwach gelblichweiße Nadeln (R., *M.* **26**, 1528). — Silbersalz. Schwer lösliche Nadeln (R., *M.* **26**, 1528).

Äthyläther des aci-Brom-nitro-acetamids  $C_4H_7O_3N_2Br = C_2H_5 \cdot O \cdot NO \cdot CBr \cdot CO \cdot NH_2$ , s. bei Oxalsäure, Syst. No. 170.

**Dibromnitroessigsäure-äthylester**  $C_4H_5O_4NBr_2 = O_2N \cdot CBr_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Mercuri-aci-nitroessigesteranhydrid  $O \begin{smallmatrix} NO \\ \diagup \\ Hg \end{smallmatrix} \diagdown C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und Brom-Bromkalium (SCHOLL, NYBERG, *B.* **39**, 1957). — Fast farblose Flüssigkeit.  $Kp_{11}$ :  $105^\circ$ .

**Dibromnitroäthanamid, Dibromnitroacetamid**  $C_2H_3O_3N_2Br_2 = O_2N \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Nitroacetamid oder seinem Ammoniumsalz und 4 At.-Gew. Brom in Wasser (RATZ, *M.* **25**, 723). Aus Bromnitromalonamid beim Erhitzen mit etwas Alkali oder Natriumacetat in Alkohol (R., *M.* **25**, 699). — Weiße Nadeln (aus Wasser); Blättchen (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Petroläther. — Beim Verreiben mit Kalilauge oder Ammoniak sowie beim Kochen mit Wasser entsteht Dibromnitromethan, welches sich zum Teil mit noch unverändertem Dibromnitroacetamid zu Tribromnitromethan, Bromnitroacetamid und Nitroacetamid umsetzt (R., *M.* **25**, 725).

**N-Dibromnitroacetyl-phosphamidsäuredichlorid**  $C_2H_3O_2N_2Cl_2Br_2P = O_2N \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH \cdot POCl_2$ . *B.* Bei der Einw. der Luftfeuchtigkeit auf  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -dibrom-äthyliden-phosphamidsäuredichlorid  $O_2N \cdot CBr_2 \cdot CCl \cdot N \cdot POCl_2$  (STEINKOPF, *B.* **41**, 3592). — Krystalle. Sintert bei  $150^\circ$ . *F*:  $187-188^\circ$  (Zers.).

[ $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -dibrom- $\beta$ -nitro-äthyliden]-phosphamidsäuredichlorid  $C_2O_3N_2Cl_3Br_2P = O_2N \cdot CBr_2 \cdot CCl \cdot N \cdot POCl_2$ . *B.* Aus Dibromnitroacetamid und Phosphorpentachlorid bei  $65^\circ$  bis  $70^\circ$  (STEINKOPF, *B.* **41**, 3591). — Krystalle. Beginnt bei ca.  $65^\circ$  zu schmelzen.

**Dibromnitroacetonitril**  $C_2O_2N_2Br_2 = O_2N \cdot CBr_2 \cdot CN$ . *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Nitroacetonitrils in Wasser durch Brom (STEINKOPF, BOHRMANN, *B.* **41**, 1051). — Schwach gelbes, unangenehm riechendes Öl. Erstarrt bei ca.  $-30^\circ$  zu einer krystallinischen Masse.  $Kp_{11}$ :  $57-58^\circ$ .

**Dinitroessigsäure-äthylester**  $C_4H_5O_6N_2 = (O_2N)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei Einwirkung von nitrosen Gasen auf Malonsäurediäthylester, neben anderen Produkten (CURTISS, KOSTALEK, *Am. Soc.* **33**, 966; vgl. C., *Am.* **35**, 483). — *Darat.* Man trägt langsam 1 Tl. sauren Malonsäureäthylester bei einer  $25-30^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur in 3 Tle. rauchende Salpetersäure ein, gießt die Masse auf Eis, nimmt das sich abscheidende Öl in Äther auf und extrahiert die ätherische Lösung mit Sodalösung. Die Sodalösung scheidet auf Zusatz von verdünnter Salzsäure den Dinitroessigsäureäthylester als Öl ab. Gereinigt wird das Rohprodukt durch Überführung in das Kaliumsalz (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **136**, 159). — Farblose bewegliche Flüssigkeit. Siedet im Vakuum nicht unzersetzt. *D*:  $1,369$  (B., W.). Schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe. Besitzt stark sauren Charakter, zersetzt Carbonate und wird aus seinen Alkalisalzen durch Essigsäure oder Oxalsäure nicht in Freiheit gesetzt (B., W.). Wird durch Zinn und Salzsäure zu Glyoxylsäureester reduziert (C., K.). —  $NH_4C_4H_5O_6N_2$ . *B.* Durch Einleiten von  $NH_3$  in die ätherische Lösung von Dinitroessigsäureäthylester (B., W.). Schwefelgelbe Nadeln (B., W.). *F*:  $168-169^\circ$  (C., K., *Am. Soc.* **33**, 966). Leicht zersetzlich. —  $KC_4H_5O_6N_2$ . *B.* Durch Zusatz von alkoholischer Kalilauge zur absolut-alkoholischen Lösung des Esters (B., W.). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser mit gelber Farbe. Zersetzt sich bei  $194-195^\circ$  (C., K.). — Silbersalz. Grüne Platten. *F*: ca.  $160^\circ$ . Zersetzt sich am Licht (C., K.).

**Dinitroäthannitril, Dinitroacetonitril**  $C_2HO_2N_3 = (O_2N)_2CH \cdot CN$ . *B.* Bei der Reduktion einer ätherischen Lösung von Trinitroacetonitril mit trockenem  $H_2S$  entsteht das Ammoniumsalz des Dinitroacetonitrils (SCHISCHKOW, *A.* **101**, 215; **119**, 249; SCHISCHKOW,

ROSING, A. 104, 250); durch Versetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther erhält man das freie Dinitroacetonitril. — Sirup, aus welchem sich nach und nach wasserhaltige Tafeln ausscheiden (nicht rein erhalten, SCH., A. 119, 249). — Durch rauchende Salpetersäure geht es in Trinitroacetonitril über (SCH., A. 119, 250). —  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{O}_4\text{N}_3$ . B. Aus Dinitroacetonitril und Ammoniak (SCH., A. 119, 249). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Es löst bei Kochhitze Silberoxyd und liefert Krystalle der Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_4\text{Ag}$ , die in kaltem Wasser wenig löslich sind (SCH., R., A. 104, 251). —  $\text{KC}_2\text{O}_4\text{N}_3$ . Krystalle (SCH., A. 119, 249). —  $\text{AgC}_2\text{O}_4\text{N}_3$ . Krystalle. Explodiert bei Stoß (SCH., A. 119, 249).

**Trinitroäthannitril, Trinitroacetonitril**  $\text{C}_2\text{O}_4\text{N}_4 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}\cdot\text{CN}$ . B. Fulminursäures Natrium wird in eine kalte Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen (SCHISCHKOW, A. ch. [3] 49, 310). — Campherartige Masse, sehr flüchtig. F:  $41,5^\circ$ . Explodiert bei raschem Erhitzen auf  $220^\circ$ . Löslich in Äther. — Wird durch Wasser, Alkohol und Alkalien zersetzt. Beim Kochen mit Wasser entsteht das Ammoniumsalz des Nitroforms. Wird von  $\text{H}_2\text{S}$  zu Dinitroacetonitril reduziert. Aus einer ammoniakalischen Lösung von Trinitroacetonitril fällt Silbernitrat eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_{14}\text{O}_{13}\text{N}_{10}\text{Ag}_2$ , die aus heißem Wasser in gelben Nadeln krystallisiert (SCH., A. ch. [3] 49, 323).

#### f) Triazo-Derivate.

**Triazoessigsäure, Azidoessigsäure**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3 = \begin{smallmatrix} \text{N} \\ | \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}^1$ . B. Man schüttelt 50 g Triazoessigester mit einer 20%igen wäbr. Lösung von 21 g Kaliumhydroxyd (FORSTER, FIERZ, Soc. 93, 76; CURTIUS, DARAPSKY, BOCKMÜHL, B. 41, 355). — Farblose hygroskopische Tafeln. F: ca.  $16^\circ$  (Fo., Fi.).  $\text{Kp}_2$ :  $92^\circ$  (Fo., MÜLLER, Soc. 95, 193).  $\text{D}_{25}^{20}$ : 1,3542 (Fo., M.). Dissoziationskonstante: PHILIP, Soc. 93, 926. — Detoniert beim Erhitzen (Fo., Fi.). Wird durch konz. Schwefelsäure unter Stickstoffentwicklung zersetzt (Fo., Fi.). Die wäbr. Lösung wird beim Erwärmen mit Kupferoxyd zersetzt (Fo., Fi.). Die neutrale Lösung des Kaliumsalzes ist beim Erwärmen beständig, wird aber durch überschüssiges Alkali unter Bildung von Stickstoff, Ammoniak und Oxalsäure zersetzt (Fo., Fi.). Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine tiefrote Färbung (Fo., Fi.). — Natriumsalz. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (C., D., B.). —  $\text{AgC}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_3$ . Nadeln (aus viel heißem Wasser). Verpufft beim Erhitzen und färbt sich am Lichte langsam dunkel (Fo., Fi.; C., D., B.). — Bariumsalz. Tafeln (C., D., B.).

**Äthylester der Triazoessigsäure**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3 = \text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Man trägt das aus 6 g Kaliumazid und 80 ccm n-Silbernitrat-Lösung in wäbr. Lösung erhaltene Silberazid in eine Lösung von 10,7 g Jodessigester in 50 ccm Äther ein und digeriert nach 12-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur noch 6 Stunden bei  $50^\circ$  am Rückflußkühler (CURTIUS, DARAPSKY, BOCKMÜHL, B. 41, 352). — Darst. Man kocht 200 g Chloressigester in 100 g Alkohol mit 120 g Natriumazid und so viel Wasser, daß das Salz gelöst bleibt, unter Rückfluß (FORSTER, FIERZ, Soc. 93, 79). — Farbloses Öl.  $\text{Kp}_{21}$ :  $75^\circ$  (C., D., B.);  $\text{Kp}_2$ :  $44-46^\circ$  (Fo., Fi.).  $\text{D}_{25}^{20}$ : 1,1191 (PHILIP, Soc. 93, 919);  $\text{D}_{25}^{20}$ : 1,127 (Fo., Fi.).  $n_D^{20}$ : 1,43231;  $n_D^{25}$ : 1,43487;  $n_D^{30}$ : 1,44657 (PHILIP, Soc. 93, 919). — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure oder von Zinn und Salzsäure  $\frac{2}{3}$  seines Stickstoffes als solchen ab (FORSTER, MÜLLER, Soc. 95, 199). Liefert mit 50%iger Kalilauge Stickstoff, Ammoniak, Oxalsäure und Glykolsäure (C., D., B., B. 41, 349, 355).

**$\beta$ -Triazoäthylester der Triazoessigsäure**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_6 = \text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$ . B. Man erhitzt ein molekulares Gemisch von Triazoacetylchlorid und Triazoäthylalkohol auf dem Wasserbade (FORSTER, MÜLLER, Soc. 95, 201). — Farbloses Öl.  $\text{Kp}_{8,5}$ :  $115^\circ$ .

**Triazoacetylchlorid**  $\text{C}_2\text{H}_2\text{ON}_3\text{Cl} = \text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$ . B. Aus triazoessigsäurem Natrium und Phosphoroxychlorid in Äther (FORSTER, MÜLLER, Soc. 95, 200). — Farblose, stechend riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{20}$ :  $50^\circ$ . — Wird durch Wasser zersetzt.

**Triazoacetamid**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ON}_4 = \text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Beim Schütteln von Triazoessigester mit wäbr. Ammoniak (FORSTER, FIERZ, Soc. 93, 80). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F:  $58^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Wasser, schwer in Benzol, ziemlich schwer in Petroläther. — Detoniert beim Erhitzen. Konz. Schwefelsäure zersetzt bei  $50^\circ$ . 60%ige wäbr. Kalilauge spaltet in Stickstoff und Ammoniak. Die wäbr. Lösung löst gelbes Quecksilberoxyd.

<sup>1)</sup> Zur Struktur der Azido-Gruppe vgl. Bd. I, S. 80 Fußnote.

**Triazoessigsäurehydrazid**  $C_2H_5ON_3 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus Triazoessigester und überschüssigem Hydrazinhydrat (CURTIUS, DARAPSKY, BOCKMÜHL, *B.* 41, 353). Aus Diazoacetamid und Hydrazinhydrat bei 60–70° (C., D., B.). Aus Diazoessigester und wasserfreiem Hydrazin (C., D., B.). — Farbloser Sirup. — Hydrochlorid. Sehr hygroscopische krystallinische Masse.

**Triazoessigsäureazid**  $C_2H_5ON_6 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ . *B.* Aus dem Hydrochlorid des Triazoessigsäurehydrazids mit Natriumnitrit in eiskalter wäbr. Lösung (CURTIUS, DARAPSKY, BOCKMÜHL, *B.* 41, 354). — Farbloses explosives Öl von ungemein stechendem Geruch. Unlöslich in Wasser.

**Bistriazo-essigsäureäthylester**  $C_4H_6O_2N_6 = (N_3)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man erhitzt 85 g Dichloressigester mit der gleichen Menge Alkohol und 75 g Natriumazid in 200 ccm Wasser (FORSTER, FIERZ, JOSHUA, *Soc.* 93, 1073). — Farblose Flüssigkeit.  $K_p$ : 70–72° (Fo., Fl., J.).  $D_{20}^{20}$ : 1,2204 (PHILIP, *Soc.* 93, 919);  $D_{15}^{15}$ : 1,222 (Fo., Fl., J.).  $n_D^{20}$ : 1,46090;  $n_D^{15}$ : 1,46400;  $n_D^{10}$ : 1,47839 (PHILIP, *Soc.* 93, 919). Sehr explosiv (Fo., Fl., J.). — Konz. Schwefelsäure zersetzt unter Stickstoffentwicklung; Alkalien und Ammoniak spalten Stickstoffwasserstoffsäure ab (Fo., Fl., J.).

#### *Schwefel-Analoga der Essigsäure und ihre Derivate.*

**Thioessigsäure, Thiacefsäure**  $C_2H_4OS = CH_3 \cdot CO \cdot SH$  (Äthanthiolsäure) oder  $CH_3 \cdot CS \cdot OH$  (Äthanthionsäure). *B.* Aus Essigsäure und Schwefelphosphor (KEKULÉ, *A.* 90, 311). Aus Acetylchlorid und Kaliumhydrosulfid (JACQUEMIN, VOSSELMANN, *C. r.* 49, 371; *J.* 1859, 354). Beim Erhitzen von Bleiacetat mit entwässertem Natriumthiosulfat (FRÖHDE, *Z.* 1866, 543). Durch Verseifung von Phenylacetat mit alkoholischer Kaliumhydrosulfid-Lösung (KEKULÉ, *Z.* 1867, 196). — *Darst.* Man destilliert ein Gemenge von 300 g gepulvertem Phosphorpentasulfid, 150 g Glasscherben und 300 g Eisessig (R. SCHIFF, *B.* 26, 1205; vgl. KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 278; TARUGI, *G.* 25 I, 271). — Stechend nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit (KEKULÉ, *A.* 90, 311). Wird bei –17° nicht fest (ULRICH, *A.* 109, 274).  $K_p$ : 93° (K., *A.* 90, 311).  $D_{10}^{10}$ : 1,074 (U.). Löslich in Wasser, besonders in der Wärme, leichter in Alkohol (U.). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* 30, 532; BRUNI, TROVANELLI, *R. A. L.* [5] 13 II, 176; *G.* 34 II, 349. Ionisierungsvermögen: W., *Ph. Ch.* 54, 160. Dielektrizitätskonstante: WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 138, 174; EGGERS, *C.* 1904 I, 1390. Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 182; W., *Ph. Ch.* 46, 137, 174. Dissoziationskonstante  $k$ :  $4,69 \times 10^{-4}$  bei 25° (OSTW.). — Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180–200° werden Schwefel und Schwefelwasserstoff gebildet (ULRICH, *A.* 109, 274). Liefert bei der Elektrolyse Diacetyldisulfid (BUNGE, *B.* 3, 297). Bei der Einw. von Jod auf die schwach saure Lösung eines thioessigsäuren Salzes entsteht Diacetyldisulfid (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 279; KLASON, CARLSON, *B.* 39, 741). Konz. Salpetersäure wirkt explosionsartig ein unter Bildung von Schwefelsäure (KEKULÉ, *A.* 90, 312). Phosphorpentachlorid liefert Acetylchlorid neben Chlorwasserstoff und Phosphorsulfochlorid (KEKULÉ, *A.* 90, 312). Thioessigsäure zersetzt sich beim Kochen mit Phosphorpentasulfid (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 279 Anm.). Gibt mit geschmolzenem Zinkchlorid Tetraäthylenhexasulfid  $C_8H_{12}S_6$  (s. S. 231), Schwefelwasserstoff und Essigsäure (BONGARTZ, *B.* 19, 2182; FROMM, MANGLER, *B.* 34, 204). Tetraäthylenhexasulfid entsteht auch mit Bromdampf oder Bromwasserstoff aus Thioessigsäure (CANDIANI, *G.* 25 I, 82). Aus einer Sublimatlösung wird durch Thioessigsäure sofort die Verbindung  $HgCl_2 + 2HgS$  gefällt (TARUGI, *G.* 25 I, 341). — Thioessigsäure verbindet sich in Gegenwart von Chlorwasserstoff mit Aldehyden zu Verbindungen der Formel  $R \cdot CH(S \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (BONGARTZ, *B.* 19, 1934). Läßt sich vorteilhaft zur Darstellung von Acetylverbindungen aus Aminen verwenden (PAWLEWSKI, *B.* 31, 661; 35, 110). — Anwendung in der qualitativen Analyse als Ersatz von Schwefelwasserstoff: R. SCHIFF, TARUGI, *B.* 27, 3437; TARUGI, MARCHIONNESCHI, *C.* 1906 II, 1733. Verwendung zum Nachweis von Kobalt: DANZIGER, *Am. Soc.* 24, 578. — Über Bestimmung von Essigsäure in Thiacefsäure vgl. KLASON, CARLSON, *B.* 39, 742.

$NaC_2H_3OS + \frac{1}{2}H_2O$ . Farb- und geruchlose Krystalle. In Wasser und Alkohol leicht löslich (ULRICH, *A.* 109, 276). —  $KC_2H_3OS$ . Farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (U., *A.* 109, 275). —  $Cu(C_2H_3OS)_2$ . Rotes amorphes Pulver. Wird beim Erwärmen mit Alkohol unter Bildung von Kupfersulfid zersetzt (TARUGI, *G.* 25 I, 347). —  $Ca(C_2H_3OS)_2 + 2H_2O$ . Krystalle (ULRICH, *A.* 109, 277). —  $Sr(C_2H_3OS)_2 + 2H_2O$ . Krystalle (U., *A.* 109, 277). —  $Ba(C_2H_3OS)_2 + 3H_2O$ . Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (U., *A.* 109, 276). —  $Cd(C_2H_3OS)_2$ . Weißes amorphes Pulver. Geht beim Kochen mit Wasser in Cadmiumsulfid über (TARUGI, *G.* 25 I, 349). —  $Hg(C_2H_3OS)_2$ . Weiße Krystalle (aus Chloroform). Löslich in heißem Chloroform, etwas löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff (TARUGI, *G.* 25 I, 342). —  $Hg(C_2H_3OS)_2 + HgO$ . Orangerotes amorphes Pulver. Unlöslich

in Chloroform (T., G. 25 I, 346). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OS})_2$ . Weiße Kryställchen (aus heißem Wasser). Unlöslich in Chloroform, Alkohol (T., G. 25 I, 351). —  $\text{ClAs}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OS})_2$  (?). B. Bei Einw. von Thioessigsäure auf Arsenrichlorid unter Neutralisierung der gebildeten Salzsäure bei niedriger Temperatur (TARUGI, G. 27 II, 154). Gelbliches Öl. Zersetzt sich bei 5° unter Bildung von Schwefelarsen. —  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OS})_3$ . B. Durch Verdunsten einer Lösung von Wismuthhydroxyd in Thioessigsäure (T., G. 27 I, 317). Prismatische Krystalle. F: 85°. —  $\text{IBi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OS})_3$ . B. Durch Einw. von Thioessigsäure auf Wismutkaliumjodid in jodhaltigem Schwefelkohlenstoff (T., G. 27 I, 327). —  $\text{I}_2\text{BiC}_2\text{H}_3\text{OS}$ . B. Aus dem Salz  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OS})_3$  und einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff (T., G. 27 I, 326). Rotes amorphes Pulver. —  $\text{SBiC}_2\text{H}_3\text{OS}$ . B. Aus dem Salz  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OS})_3$  durch viel siedendes Wasser (T., G. 27 I, 320). Dunkles Pulver. —  $\text{O}_4\text{SBiC}_2\text{H}_3\text{OS}$ . B. Aus dem Salz  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OS})_3$  und konz. Schwefelsäure (T., G. 27 I, 321). Roter Niederschlag. —  $\text{SBi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OS})_3$ . B. Aus dem Salz  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OS})_3$  durch Einw. von wenig Wasser (T., G. 27 I, 318). Rotes amorphes Pulver. —  $\text{O}_4\text{SBi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OS})_3$ . B. Aus  $\text{SBi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{OS})_3$  mit konz. Schwefelsäure (T., G. 27 I, 322).

Tetraäthylenyl-hexasulfid  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_6 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{S} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{S} - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  (?). Zur Konstitution vgl.:

CANDIANI, G. 25 I, 83; FROMM, MANGLER, B. 34, 204. — B. Bei 12-stündigem Stehen von Thioessigsäure mit Chlorzink, neben Essigsäure (BONGARTZ, B. 19, 2182); man wäscht das Produkt mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit kochender konz. Kalilauge und krystallisiert es hierauf aus Alkohol um. Bei Einw. von Brom oder Bromwasserstoff auf Thioessigsäure (CANDIANI, G. 25 I, 82). — Krystalle (aus Alkohol). F: 224–225° (B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Chloroform, schwerer in heißem Alkohol (B.). Brechungsvermögen: C. — Mit  $\text{KMnO}_4$  entsteht ein Sulfon (B.). Beständig gegen Reduktionsmittel (F., M.). Gibt mit Brom die Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_2\text{Br}_6\text{S}_3$  (s. u.) (F., M.).

Tetraäthylenyl-disulfon-tetrasulfid  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{S}_6 = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{SO}_2 - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{SO}_2 - \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  (?). B.

Durch Oxydation von Tetraäthylenyl-hexasulfid (BONGARTZ, B. 19, 2184; FROMM, MANGLER, B. 34, 205). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 250°. Schwer löslich, außer in Chloroform und Aceton (F., M.). — Unbeständig gegen Alkalien (F., M.).

Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_2\text{Br}_6\text{S}_3 = \begin{array}{c} \text{Br}_2\text{HC} \cdot \text{C} - \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br}_2\text{HC} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{CBr}_2 \end{array}$  (?). B. Aus Tetraäthylenyl-hexasulfid

mit Brom in Chloroform-Lösung (FROMM, MANGLER, B. 34, 207). — Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol. — Gibt an Alkalien nur 2 Atome Brom ab.

Säure  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_4\text{S}_3 = \begin{array}{c} \text{Br}_2\text{HC} \cdot \text{C} - \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br}_2\text{HC} \cdot \text{C} - \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  (?). B. Aus ihren Estern (s. u.) durch

Natriumäthylat (FROMM, MANGLER, B. 34, 210). — Nadeln (aus Wasser). F: 162°. —  $\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_4\text{S}_3$ . Nadeln (aus Wasser). F: 193–194°.

Methylester  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_4\text{S}_3 = \begin{array}{c} \text{Br}_2\text{HC} \cdot \text{C} - \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br}_2\text{HC} \cdot \text{C} - \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  (?). B. Der Orthotri-

methylester (s. u.) der Säure  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_4\text{S}_3$  wird in saurer alkoholischer Lösung aufgekocht (FROMM, MANGLER, B. 34, 210). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 146–147°.

Orthotrimethylester  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_4\text{S}_3 = \begin{array}{c} \text{Br}_2\text{HC} \cdot \text{C} - \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br}_2\text{HC} \cdot \text{C} - \text{CH} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \end{array}$  (?). B. Aus der

Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_2\text{Br}_6\text{S}_3$  mit Natriummethylat (FROMM, MANGLER, B. 34, 209). — Blättchen (aus Alkohol). F: 125–126°.

Äthylester  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_4\text{S}_3 = \begin{array}{c} \text{Br}_2\text{HC} \cdot \text{C} - \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br}_2\text{HC} \cdot \text{C} - \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  (?). B. Aus der Verbindung

$\text{C}_8\text{H}_2\text{Br}_6\text{S}_3$  mit Natriumäthylat (FROMM, MANGLER, B. 34, 211). — Nadelbüschel (aus Alkohol). F: 115–116°.

**S-Methylester der Thioessigsäure, Äthanthiolsäure-methylester**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{OS} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Acetylchlorid und Dimethylsulfid bei 100°, neben anderen Produkten (CAHOURS, Bl. [2] 25, 562; OBERMEYER, B. 20, 2921). Aus Acetylchlorid und dem Bleisalz des Methylmercaptans (OBERMEYER, B. 20, 2921). Aus S-Methyl-isothioacetanilid  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_3$  mit der theoretischen Menge Salzsäure (WALLACH, BLEIBTREU, B. 12, 1062). — Kp: 95–96° (W., B.; O.).

**O-Äthylester der Thioessigsäure, Äthanthionsäure-äthylester**  $C_4H_8OS = CH_3 \cdot CS \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetiminäthyläther in ätherischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (MATSUI, *C.* 1909 II, 423). — Gelbliche bewegliche Flüssigkeit von unangenehm Geruch. *Kp.*: 105–110°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit konz. Salpetersäure Essigester, mit Silbernitrat Schwefelsilber und Essigester, mit alkoh. Ammoniak Thioacetamid.

**S-Äthylester der Thioessigsäure, Äthanthionsäure-äthylester**  $C_4H_8OS = CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetylchlorid und Äthylmercaptan (MICHLER, *A.* 176, 182). Aus S-Äthyl-isothioacetanilid  $CH_3 \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot S \cdot C_2H_5$  durch Zersetzung mit der theoretischen Menge Salzsäure (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1062). Aus Phenylacetat durch Zusammenreiben mit Natriumäthylmercaptid (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 468). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol und Äther (MICHLER). *Kp.*<sub>740,3</sub>: 116,0–116,2° (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 461). — Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Äthansulfonsäure (LUKASCHEWICZ, *Z.* 1868, 642). Silberpermanganat oxydiert zu Essigsäure und Äthansulfonsäure (*B.*). Wird durch Kochen mit konz. Kalilauge allmählich zu Essigsäure und Äthylmercaptan verseift (MICHLER, *A.* 176, 184).

**S-Propylester der Thioessigsäure, Äthanthionsäure-propylester**  $C_5H_{10}OS = CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus S-Propyl-isothioacetanilid mit Salzsäure (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1062). — *Kp.*: 135–137°.

**S-Isopropylester**  $C_5H_{10}OS = CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot CH(CH_3)_2$ . *Kp.*: 124–127° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1062).

**S-Isobutylester**  $C_6H_{12}OS = CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *Kp.*: 148–150° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1062).

**Essigsäure-thioessigsäure-anhydrid, Diacetylsulfid**  $C_4H_6O_2S = CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Essigsäureanhydrid und Phosphorpentasulfid (KEKULÉ, *A.* 90, 312; vgl. DAVIES, *B.* 24, 3551). Aus Acetylchlorid und  $K_2S$  (JACQUEMIN, VOSSELMANN, *C. r.* 49, 372). Bei der Destillation von thioessigsäurem Blei (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 283). Durch Erhitzen von Wismutthioacetat (TARUGI, *G.* 27 I, 322). Bei der Einw. von Thioessigsäure auf Arsenite (*T.*, *G.* 27 II, 157). — *Kp.*: 121° (*K.*, *A.* 90, 312), 119–120° (*T.*, *G.* 27 II, 157). *Kp.*<sub>747,5</sub>: 156–158° (*D.*, *B.* 24, 3551). Unlöslich in Wasser (*K.*). — Zerfällt mit kaltem Wasser langsam in Essigsäure und Thioessigsäure (JACQUEMIN, VOSSELMANN).

**Diacetyldisulfid**  $C_4H_6O_2S_2 = CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus thioessigsäurem Salz und Jod in schwach saurer Lösung (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 278). Bei der Elektrolyse der Thioessigsäure (BUNGE, *B.* 3, 297). Aus Thioessigsäureanhydrid in ätherischer Lösung mit Bariumsuperoxyd (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 465). — Krystalle. *F.*: 20° (*K.*, *L.*). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff (*K.*, *L.*). — Zersetzt sich bei der Destillation unter Abgabe von Thioessigsäure (*K.*, *L.*). Zerfällt mit Wasser langsam in der Kälte, rasch beim Kochen in Schwefel und Thioessigsäure (*K.*, *L.*). Wird von Alkalien rasch zersetzt (*K.*, *L.*).

**Additionsprodukt aus Diacetyldisulfid und Arsentrisulfid**  $C_4H_6O_2S_3As_2 = CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot S \cdot CO \cdot CH_3 + As_2S_3$ . *B.* Durch Einw. der Komponenten aufeinander (TARUGI, *G.* 27 II, 158). Durch Einw. von Thioessigsäure auf Arsenite in Gegenwart von Jod (*T.*, *G.* 27 II, 157). — Dicke Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Verwandelt sich nach einiger Zeit in eine feste Verbindung von gleicher Zusammensetzung. — Zersetzt sich mit siedendem Wasser in Essigsäure und  $As_2S_3$ . Liefert mit Ammoniak in der Kälte die Verbindung  $CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot As(NH_2) \cdot S_2 \cdot As(NH_2) \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$  (?) (hellgelbes, schwer lösliches Pulver), die durch Einw. von salpetriger Säure in einen Niederschlag von der Zusammensetzung  $CH_3 \cdot CO \cdot S \cdot As(OH) \cdot S_2 \cdot As(OH) \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$  (?) übergeht (TARUGI, *G.* 27 II, 160). Analoge Verbindungen entstehen durch Einw. von Aminen (*T.*, *G.* 27 II, 164).

**Thioacetamid**  $C_2H_5NS = CH_3 \cdot CS \cdot NH_2$  bzw.  $CH_3 \cdot C(SH) : NH$ . *B.* Aus Acetonitril und Schwefelwasserstoff unter Zusatz von etwas Ammoniak (BERNTSEN, *A.* 192, 46). Aus Thioessigsäure-O-äthylester mit alkoholischem Ammoniak (MATSUI, *C.* 1909 II, 423). Bei längerem Stehen einer ätherischen Lösung von Acetiminäthyläther mit Schwefelwasserstoff (MATSUI). — *Darst.* Man erhitzt ein inniges Gemenge aus 5 Mol.-Gew. Acetamid und 1 Mol.-Gew. Phosphorpentasulfid mit dem mehrfachen Volumen Benzol einige Minuten lang auf dem Wasserbade und verdunstet dann die abfiltrierte Lösung (HANTZSCH, *A.* 250, 264; vgl. HOFMANN, *B.* 11, 340). — Monoklin-prismatische (BODEWIG, *A.* 192, 47; *Z. Kr.* 3, 407) Krystalle (aus Äther). *F.*: 107,5–108,5° (BE.). In Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol leicht löslich, in Äther etwas weniger (BE.). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *Ph. Ch.* 30, 533; BRUNI, TROVANELLI, *R. A. L.* [5] 13 II, 177; *G.* 34 II, 350. — Zerfällt mit

Säuren oder Basen in Essigsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff (H.). Gibt mit Silberlösung sofort einen Niederschlag von Schwefelsilber (BE.). Liefert mit  $\text{HgCl}_2$  eine schwer lösliche, in Nadeln krystallisierende Verbindung (BE.). Liefert, mit Natriumalkoholat erhitzt, Schwefelnatrium, Alkohol, Acetonitril, Mercaptan, Natriumthiosulfat, Natriumacetat und Ammoniak, aber kein thioessigsäures Natrium (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **66**, 33). Gibt in ätherischer Lösung mit Acetylchlorid einen sehr zersetzlichen Niederschlag von gelben zusammenklebenden Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **66**, 46). Verbindet sich mit Äthylbromid beim Erwärmen im Wasserbade zu  $[-\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{CH}_3]_2 + 2\text{HBr}$  (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **24**, 788); kocht man Thioacetamid mit Äthylbromid am Rückflußkühler, so entsteht (in geringer Menge)  $\mu$ -Methylthiazolin

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{S} \quad \text{C}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$$

Thioacetamid reagiert mit  $\alpha$ -Chlor-aldehyden, sowie mit  $\alpha$ -Chlor-ketonen unter Bildung von Alkyl-thiazolen (HANTZSCH, *A.* **250**, 262), z. B. mit  $\alpha$ -Chlor-aceton zu Dimethyl-thiazol

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\cdot\text{C} \cdots \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}-\text{S} \quad \text{C}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$$

Kondensiert sich mit bromwasserstoffsäurem  $\beta$ -Brom-äthylamin beim Erhitzen auf  $90^\circ$  zu  $\mu$ -Methylthiazolin

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{S} \quad \text{C}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$$

(GABRIEL, HIRSCH, *B.* **29**, 2610). Färbt sich beim Erwärmen mit Benzophenonchlorid intensiv blau (TSCHUGAJEW, *B.* **35**, 2483).

$\text{CH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2 + \text{HCl}$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Thioacetamid (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **66**, 44). Hellgelbe Prismen. Sehr hygroskopisch. Gibt bei der Destillation im HCl-Strom Acetylchlorid, Acetonitril, Salmiak und Kohle.

$4\text{CH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2 + \text{CuCl}$ . *B.* Aus salzsaurer Kupferchloridlösung mit überschüssiger Thioacetamidlösung (KURNAKOW, *Ж.* **25**, 613; *B.* **27** Ref., 46). Prismen. —  $4\text{CH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2 + \text{PtCl}_2$ . *B.* Durch Einw. verdünnter Kaliumplatinchloridlösung auf eine warme alkoholische Lösung von Thioacetamid (KURNAKOW, *Ж.* **25**, 613; *B.* **27** Ref., 45). Hellgelber krystallinischer Niederschlag. —  $4\text{CH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2 + \text{PtCl}_2 + \text{PtCl}_4$ . *B.* Beim Versetzen der Lösung von  $4\text{CH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2 + \text{PtCl}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  (KURNAKOW, *Ж.* **25**, 613; *B.* **27** Ref., 45). Orangegelber krystallinischer Niederschlag.

**Methylen-bis-thioacetamid**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Bei 2-stündigem Kochen von 5 Mol.-Gew. Methylen-bis-acetamid mit 2 Mol.-Gew.  $\text{P}_2\text{S}_5$  in Benzol (PULVERMACHER, *B.* **25**, 308). — Nadeln (aus Wasser). *F.*:  $145-146^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol. Löslich in kalter Natronlauge. — Zerfällt beim Kochen mit Säuren und Alkalien in Formaldehyd, Essigsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Quecksilberoxyd liefert Acetamid.

**Bis-isothioacetamid-S-S'-äthyläther**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{C}(\text{:NH})\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Das Bis-hydrobromid entsteht beim Erhitzen von Thioacetamid mit Äthylbromid auf  $100^\circ$  (GABRIEL, HEYMANN, *B.* **24**, 788). —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2 + 2\text{HBr}$ . Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser.

**S-Äthylester der Chlor-thioessigsäure, Chloräthanthiolsäure-äthylester**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCIS} = \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Chloroessigsäureäthylester mit Phosphor-pentasulfid auf  $120-140^\circ$  (P. J. MEYER, *B.* **14**, 1508). — Dunkelgelbes, stark riechendes Öl. *Kp.*:  $166-167^\circ$ .

**S-Äthylester der Dichlor-thioessigsäure, Dichloräthanthiolsäure-äthylester**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}_2\text{S} = \text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus Dichloroessigsäureäthylester und Phosphor-pentasulfid bei  $160-180^\circ$  (P. J. MEYER, *B.* **14**, 1507). — Gelbes Öl. *Kp.*:  $177-178^\circ$ . Schwerer als Wasser; zersetzt sich bei längerer Berührung mit Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

**Äthanthiolthionsäure, Methancarbithionsäure, Dithioessigsäure**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CS}\cdot\text{SH}$ . *Darst.* Aus einer Lösung von Methylmagnesiumjodid (bereitet aus 8,6 g Mg und 50 g  $\text{CH}_3\text{I}$  in 150 ccm absolutem Äther), die mit Eiskochsalz gekühlt ist, bei langsamem Zutropfen von 31,7 g Schwefelkohlenstoff; man versetzt die Reaktionsflüssigkeit (unter Eiskochsalzkühlung) zuerst mit Eis, dann mit eisgekühlter Salzsäure (HOUBEN, POHL, *B.* **40**, 1304). — Rotgelbes, stechend zugleich nach Mercaptan, Allylsulfid und Essigsäure riechendes Öl. *Kp.*:  $37^\circ$ . *D*<sub>20</sub>: 1,24. Unlöslich in kaltem Wasser; reichlich löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform, Petroläther, Benzol usw. Mit Wasserdampf flüchtig. — Vermag Essigsäure und Ameisensäure aus ihren Salzen zu verdrängen. Erzeugt auf der Haut schwarze

Flecken. Färbt Papier und andere organische Stoffe rotgelb. — Die Alkalisalze sind neutral und wasserlöslich; wasserlöslich sind auch Erdalkali-, Aluminium- und Magnesiumsalze. Die Salze mit Schwermetallen bilden intensiv gefärbte Niederschläge.

**$\alpha$ -Chlor- $\alpha\alpha$ -bis-äthylsulfon-äthan, Chloräthyliden-bis-äthylsulfon**  $C_6H_{13}O_4ClS_2$ ,  $= CH_3 \cdot CCl(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei 14-tägigem Stehen einer mit Chlor gesättigten, wäbr. Lösung von  $\alpha\alpha$ -Bis-äthylsulfon-äthan an der Sonne (FROMM, A. 253, 146). Beim Erwärmen von  $\alpha\alpha$ -Bis-äthylsulfon-äthan mit Natriumäthylat und Benzolsulfochlorid (F., A. 253, 145). — Nadeln. F: 102–103°.

**$\alpha$ -Brom- $\alpha\alpha$ -bis-äthylsulfon-äthan, Bromäthyliden-bis-äthylsulfon**  $C_6H_{13}O_4BrS_2$ ,  $= CH_3 \cdot CBr(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei längerem Stehen von  $\alpha\alpha$ -Bis-äthylsulfon-äthan mit Bromwasser (ESCALES, BAUMANN, B. 19, 2814; FROMM, A. 253, 141). — Büschel (aus Wasser). F: 115°. Nicht leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äther, noch weniger in Eisessig und Wasser, kaum löslich in Ligroin (F.). Unzersetzt löslich in warmer konz. Schwefelsäure (F.). — Beim Erhitzen mit Natronlauge entstehen Äthyliden-bis-äthylsulfon und Schwefelsäure (F.).

**$\alpha$ -Jod- $\alpha\alpha$ -bis-äthylsulfon-äthan, Jodäthyliden-bis-äthylsulfon**  $C_6H_{13}O_4IS_2 = CH_3 \cdot CI(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha\alpha$ -Bis-äthylsulfon-äthan mit Jod (FROMM, A. 253, 147). — Nadeln (aus Wasser). F: 128–129°.

### 3. Propansäure, Äthancarbonsäure, Methylessigsäure, Propionsäure $C_3H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

#### *Vorkommen, Bildung und Darstellung.*

V. Im Pflanzenreich kommt Propionsäure selten vor (vgl. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 442). Man fand sie: Im Fliegenpilz (ZELNER, M. 26, 744); in den Früchten von Ginkgo biloba (BÉCHAMP, A. 130, 364). Auch in tierischen Ausscheidungen findet sich Propionsäure, so im Schweiß.

B. Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf die Verbindung  $Zn(C_2H_5)_2 + NaC_2H_5$  (s. Syst. No. 438), welche durch Auflösen von Natrium in Zinkdiäthyl (in der Kälte) erhalten wird (WANKLYN, A. 107, 125). Aus Zinkdiäthyl  $Zn(C_2H_5)_2$  und flüssigem Kohlendioxyd in Autoklaven bei 150–160° (SCHMITT, J. pr. [2] 42, 568). Durch Erhitzen von Quecksilberdiäthyl  $Hg(C_2H_5)_2$  mit Natrium in Äther unter Durchleiten eines Kohlensäurestroms (SCHORIGIN, B. 41, 2722). Durch Einw. von Magnesium auf in Äther gelöstes Äthylbromid, Einleiten von Kohlendioxyd und Zerlegen des Produktes mit verdünnter Schwefelsäure (HOUBEN, KESSELKAUL, B. 35, 2521). Beim Erhitzen von Äthyljodid, Zink und trockner Pottasche in Äther auf 140–170° (KOLBE, A. 113, 298). Aus Kohlenoxyd und Natriumalkoholat entsteht bei 100° sehr wenig Propionsäure (HAGEMANN, B. 4, 877); läßt man die Einw. bei 190° vor sich gehen, so entstehen namhafte Mengen Propionsäure, neben Ameisensäure und Essigsäure (FRÖLICH, A. 202, 290). Beim Erhitzen von Kaliumoxalat mit trockenem Natriumalkoholat (VAN'T HOFF, B. 6, 1107). — Durch Oxydation von Propylalkohol mit alkalischer Permanganat-Lösung (FOURNIER, C. r. 144, 333; vgl. Bl. [4] 5, 920). Bei der Oxydation des Glycerins durch Ozon, in Gegenwart von Alkali (GORUP-BESANEZ, A. 125, 211). Bei der Oxydation des Propionaldehydes mit Chromsäure (GOTTLIEB, A. 52, 128; E. FISCHER, LAYCOCK, B. 22, 105). Durch Verseifen von Propionsäurenitril mit wäbr. Kalilauge (FRANKLAND, KOLBE, A. 65, 300). Durch Reduktion von Acrylsäure mit Natriumamalgam (LINNEMANN, A. 125, 317) oder beim Kochen mit Zink und Schwefelsäure (LINNEMANN, A. 171, 292). Durch Reduktion der Propiolsäure mit Natriumamalgam (BANDROWSKI, B. 15, 2702). Bei der Reduktion von Milchsäure (LAUTEMANN, A. 113, 217) oder von Brenztraubensäure (WISLIZENUS, A. 126, 229) durch Jodwasserstoffsäure. — Beim Schmelzen von Methacrylsäure mit Ätzkali (FRANKLAND, DUPPA, A. 136, 14; FITTIG, PREHN, A. 188, 49). Bei der Elektrolyse einer Lösung von Kaliumäthylmalonat  $KO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (am + Pol) und Kaliumacetat (am – Pol) (v. MILLER, HOFER, B. 28, 2438), sowie bei der Elektrolyse von Natriumäthylsuccinat  $NaO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (BOUVEAULT, Bl. [3] 29, 1044) entsteht der Äthylester der Propionsäure. Bernsteinsäure zerfällt in Gegenwart von Uranoxyd an der Sonne in Kohlendioxyd und Propionsäure (SEEKAMP, A. 133, 253). Propionsäure entsteht bei 2–3-stündigem Erhitzen von bernsteinsaurem Barium mit Natriummethylat auf 300° (MAI, B. 22, 2136). Bei der Oxydation von Isovaleriansäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (NEUBAUER, A. 106, 67). Beim Schmelzen von Angelicasäure mit Ätzkali (CHIOZZA, A. 86, 262). Beim Schmelzen von Rohrzucker, Stärke, Mannit, Gummi mit Ätzkali (GOTTLIEB, A. 52, 122). Bei der Oxydation von Eiweiß mit Kaliumpermanganat

(BERNERT, *H.* 26, 290). — Propionsäure bildet sich bei der trocknen Destillation des Holzes, ist daher im Holzessig neben Essigsäure usw. enthalten (ANDERSON, *J.* 1866, 310; BARRÉ, *J.* 1869, 515; KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1356). Bei der trocknen Destillation des Koloophoniums (RENARD, *Bl.* [2] 46, 339; *C. r.* 103, 157). Bei der trocknen Destillation der Braunkohlen; daher im „Schwelwasser“ der Braunkohlendestillation enthalten (ROSENTHAL, *Z. Ang.* 16, 221).

Beim Gären des Glycerins mit Hefe (REDTENBACHER, *A.* 57, 174). Beim Vergären von wäßrigen d-Glykose-Lösungen mit einem Fäulnis-Bacillus (BRIEGER, *H.* 8, 309; 9, 3). Bei der durch gewisse Spaltpilze bewirkten Gärung von milchsaurem oder äpfelsaurem Calcium (STRECKER, *A.* 92, 80; FITZ, *B.* 11, 1896; 12, 479; 17, 1190). Bei der durch Hefe oder Bodenbakterien bewirkten ammoniakalischen Gärung von Asparagin, Glykokoll, Betain, Glutaminsäure, von Casein und von Destillations-Rückständen der Melassebrennereien (neben anderen Fettsäuren) (EFFRONT, *C. r.* 146, 780; 148, 239; *C.* 1908 II, 548; *C.* 1909 I, 1663; *D. R. P.* 215531; *C.* 1909 II, 1709; vgl. NEUBERG, CAPPEZUOLI, *Bio. Z.* 18, 425). Bei der Fäulnis der Asparaginsäure und des Asparagins (BORCHARDT, *H.* 59, 98; NEUBERG, CAPPEZUOLI, *Bio. Z.* 18, 425). Bei der Zersetzung des Fibrins durch Streptokokken (EMMERLING, *B.* 30, 1863). Bei 8–10-tägigem Gären des Waschwassers der Wolle entsteht, neben viel Essigsäure, eine ansehnliche Menge Propionsäure (BUISINE, *Bl.* [2] 48, 641).

**Darst.** Man mengt 400 g Kaliumdichromat mit 1,1 l Wasser und 50 g Schwefelsäure und fügt unter fortwährendem Rühren ein erkaltetes Gemisch von 122 g Propylalkohol, 500 g Wasser und 500 g Schwefelsäure in kleinen Anteilen hinzu, destilliert die gebildete Propionsäure ab, neutralisiert mit Kaliumcarbonat, zerlegt das trockne, vorher geschmolzene und gepulverte Kaliumsalz durch langsames Versetzen mit Schwefelsäure, die mit  $\frac{1}{10}$  ihres Gewichtes Wasser verdünnt ist, und reinigt die ausgeschiedene Propionsäure durch Destillation (PIERRE, PUCHOT, *A. ch.* [4] 28, 75). — Propionsäurenitril wird mit der gleichen Gewichtsmenge Schwefelsäure, welche zuvor mit  $\frac{3}{4}$  ihres Gewichtes Wasser vermischt ist, in kleinen Anteilen versetzt und nach 12-stündigem Stehen 6 Stunden lang am Rückflußkühler im Wasserbade erhitzt; man destilliert, neutralisiert das Destillat mit Natron, trennt von unzersetztem Nitril ab, kocht unter kleinen Zusätzen von Ätznatron, bis kein Ammoniakgeruch mehr auftritt, neutralisiert genau mit Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade ein, zerlegt das durch Schmelzen entwässerte und dann gepulverte Natriumpropionat durch gasförmige Salzsäure und destilliert die Propionsäure ab (LINNEMANN, *A.* 148, 251). Nach BECKURTS, OTTO (*B.* 10, 262) wendet man auf 1 Tl. Propionitril 3 Tle. eines Gemenges von 3 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser an, erwärmt auf 100°, hebt die oben abgeschiedene Propionsäure-schicht ab und destilliert. — Man verteilt 60 g Jod in 140 ccm Wasser, führt durch Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff über, gießt vom ausgeschiedenen Schwefel ab, vermischt mit 60 g sirupdicker Milchsäure, destilliert 100 g Flüssigkeit ab und kocht den Rückstand 4 Stunden lang am Rückflußkühler; alsdann gibt man das 100 g betragende Destillat in die Retorte zurück, verwandelt ausgeschiedenes Jod durch Einleiten von Schwefelwasserstoff wieder in Jodwasserstoff, gießt vom ausgeschiedenen Schwefel ab, destilliert wieder 100 g Flüssigkeit ab und kocht wieder 4 Stunden am Rückflußkühler. Man wiederholt die ganze Operation 6–7 mal. In dem zuletzt erhaltenen Destillat von 100 g findet sich die Gesamtheit der gebildeten Propionsäure neben etwas Jodwasserstoffsäure vor; man vermischt dieses Destillat mit 50 ccm Wasser und destilliert, solange das Übergehende in einer Lösung von propionsaurem Blei keinen Niederschlag von Bleijodid erzeugt, neutralisiert die nun erhaltene Propionsäure-Lösung mit Natriumcarbonat, dampft zur Trockne ein und zerlegt das entwässerte propionsaure Natrium mit trockenem Chlorwasserstoff (FREUND, *J. pr.* [2] 5, 446). — Zur technischen Darstellung der Propionsäure kann man ihre Bildung bei der „ammoniakalischen Gärung“ (s. o.) benutzen; man vergärt Brenneischlempen oder Abfälle der Zuckerfabriken, welche reich an stickstoffhaltigen Substanzen sind, in stark alkalischer Lösung, in Gegenwart von Aluminiumsalz durch Zusatz von Preßhefe oder Gartenerde bei 38–43°, unter Lüftung. Aus 1000 kg Melasse erhält man 95–120 kg flüchtige Säuren (Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure) (EFFRONT, *C. r.* 146, 780; 148, 239; *C.* 1908 II, 548; 1909 I, 1663; *D. R. P.* 215531; *C.* 1909 II, 1709).

#### Physikalische Eigenschaften der Propionsäure.

Stechend riechende Flüssigkeit. Erstarrungspunkt:  $-24,5^{\circ}$  (ALTSCHUL, SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 16, 24),  $-19,6^{\circ}$  (FAUCON, *C. r.* 148, 39). F:  $-23^{\circ}$  bis  $-24^{\circ}$  (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 295),  $-22^{\circ}$  (korr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 233; MASSOL, *Bl.* [3] 13, 759). — Kp:  $140,7^{\circ}$  (korr.) (LINNEMANN, *A.* 160, 218); Kp:  $140,9^{\circ}$  (ZANDER, *A.* 224, 62); Kp<sub>760</sub>:  $141,05^{\circ}$  (LUGININ, *A. ch.* [7] 27, 118); Kp<sub>760</sub>:  $140,7^{\circ}$  (korr.) (VESPIGNANI, *G.* 33, I, 76); Kp<sub>760</sub>:  $140,5^{\circ}$  bis  $141^{\circ}$  (GUYE, MALLET, *C.* 1902 I, 1315). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: RICHARDSON, *Soc.* 49, 766; KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 26, 592.

$D_0$ : 1,0168 (ZANDER, *A.* **224**, 62);  $D_{40}^{16}$ : 0,9985 (EIJKMAN, *R.* **12**, 164);  $D_{15}^{16}$ : 0,9977 (PERKIN, *Soc.* **65**, 421);  $D^{19}$ : 0,9961 (LINNEMANN, *A.* **160**, 218);  $D_{20}^{20}$ : 0,9937 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1172);  $D^{21}$ : 0,9958 (VESPIGNANI, *G.* **33** I, 76);  $D^{21,5}$ : 0,9905 (GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1314);  $D_{(vac)}^{21}$ : 0,9292 (EIJKMAN, *R.* **12**, 164).  $D_{25}^{24}$ : 0,9512 (PERKIN, *Soc.* **65**, 421);  $D_{25}^{24}$ : 0,9480 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1172);  $D_{25}^{25}$ : 0,9456 (PERKIN, *Soc.* **65**, 421). Ausdehnung: ZANDER, *A.* **214**, 174. — Dampfdichte der Propionsäure bei 140–210°: FAUCON, *C. r.* **146**, 691.

Propionsäure ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar (GOTTLIEB, *A.* **52**, 125), wird jedoch durch Calciumchlorid aus der wäbr. Lösung als obenauf schwimmende ölige Schicht ausgeschieden (LIMPRICHT, USLAR, *A.* **94**, 322). Wärmetönung beim Lösen der Propionsäure in Wasser: TANATAR, *Ж.* **24**, 370. Erstarrung der Gemische von Propionsäure und Wasser: FAUCON, *C. r.* **146**, 39. Spez. Gewichte wäbr. Propionsäure-Lösungen: LÜDEKING, *J.* **1886**, 216; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 303; ZECCHINI, *G.* **35** II, 74; DRUCKER, *Ph. Ch.* **52**, 649, 651. Brechungsexponenten wäbr. Propionsäure-Lösungen: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 303; ZECCHINI, *G.* **35** II, 74. Oberflächenspannung wäbr. Lösungen: DRUCKER, *Ph. Ch.* **52**, 649. Viscosität wäbr. Propionsäure-Lösungen: I. TRAUBE, *B.* **19**, 885; TSAKALOTOS, *C. r.* **146**, 1147, 1272. Spez. Wärme der wäbr. Propionsäure-Lösungen: LÜDEKING, *J.* **1886**, 216. Dielektrizitätskonstante für Mischungen von Propionsäure mit Wasser: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 303. — Verteilung von Propionsäure zwischen Wasser und Benzol: KEANE, NARRACOTT, *C.* **1909** II, 2135. — Assoziation der Propionsäure in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **63**, 1428. — Ebullioskopisches Verhalten in Benzol-Lösung: MAMELI, *G.* **33** I, 487. Molekulare Siedepunkterhöhung: 35,1 (BECKMANN, *Ph. Ch.* **57**, 139).

$n_D^{20}$ : 1,38460;  $n_D^{25}$ : 1,39129;  $n_D^{27}$ : 1,39513 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* **117**, 382);  $n_D^{25}$ : 1,38788 (korr. auf Vakuum);  $n_D^{25}$ : 1,39455 (korr. auf Vakuum) (EIJKMAN, *R.* **14**, 187; vgl. *R.* **12**, 164);  $n_D^{21}$ : 1,3859 (GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1314).

Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 436. — Adsorption durch Kohle: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* **57**, 392. — Viscosität: PRIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 680; GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1314; THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. (A)* **185**, 511.

Schmelzwärme: MASSOL, FAUCON, *C. r.* **149**, 345. Verdampfungswärme: LUGININ, *A. ch.* [7] **27**, 129; BROWN, *Soc.* **83**, 992; BECKMANN, *Ph. Ch.* **57**, 138; FAUCON, *C. r.* **146**, 470. Molekulare Verbrennungswärme für flüssige Propionsäure: 366,877 Cal. (LUGININ, *J.* **1885**, 195), 367,4 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 111); für dampfförmige Propionsäure bei konstantem Druck: 386,51 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Spez. Wärme: R. SCHIFF, *A.* **234**, 322; LUGININ, *A. ch.* [7] **27**, 112; MASSOL, FAUCON, *C. r.* **149**, 345. — Kritische Konstanten: PAWLEWSKI, *B.* **16**, 2634; GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1314; VESPIGNANI, *G.* **33** I, 77. Assoziationsfaktor bei der kritischen Temperatur: FRIEDRICH, *C.* **1906** II, 82.

Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **45**, 575, **65**, 421; **69**, 1236. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1113. — Dielektrizitätskonstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 393; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 298, 309. Elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 298, 309. Elektrocipillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 329.

Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,34 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, *J. pr.* [2] **32**, 317; *Ph. Ch.* **3**, 175; FRANKE, *Ph. Ch.* **16**, 482),  $1,45 \times 10^{-5}$  (DRUCKER, *Ph. Ch.* **52**, 642). Leitfähigkeit und Dissoziation bei Verdünnungen von  $n/2$  bis  $n/2048$  und Temperaturen zwischen 0° und 35°: JONES, JACOBSON, *Am.* **40**, 398; WHITE, JONES, *Am.* **42**, 528. Dissoziationswärme: v. STEINWEHR, *Ph. Ch.* **38**, 198. Grad der Farbveränderung von Methylorange-lösung als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 156; vgl. EYDMAN, *C.* **1905** II, 1071; *R.* **25**, 95. Elektrisches Leitvermögen in flüssigem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* **29**, 1421. Leitfähigkeit unvollständig neutralisierter Propionsäure-Lösungen: BARMWATER, *Ph. Ch.* **56**, 230. Elektrisches Leitvermögen des Lithium-, Natrium- und Kaliumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 104, 99, 102; des Magnesiumsalzes: WALDEN, *Ph. Ch.* **1**, 532. Einfluß der Molybdänsäure auf die Leitfähigkeit der Propionsäure: RIMBACH, NEIZERT, *Z. a. Ch.* **52**, 400. — Salzbildung in alkoholischer Lösung: E. PETERSEN, *C.* **1906** II, 228. — Neutralisationswärme der Propionsäure: MASSOL, *A. ch.* [7] **1**, 182; TANATAR, *Ж.* **24**, 371.

#### Chemisches Verhalten der Propionsäure.

Eine wäbr. Lösung der Säure zersetzt sich in Gegenwart von Uranylнитrat rasch an der Sonne in Äthan und Kohlendioxyd (FAY, *Am.* **18**, 286). Leitet man Propionsäuredämpfe über erhitztes Calciumcarbid, so entstehen Kohlendioxyd und Diäthylketon (HAHN, *B.* **39**, 1703; *Ar.* **244**, 237). Beim Überleiten von Propionsäuredampf über Zinkstaub bei 280° bis 290° entsteht unter Wasserstoffentwicklung Zinkpropionat, dann etwas Propionaldehyd und durch Zersetzung des Zinkpropionats Diäthylketon und Kohlendioxyd; Diäthylketon und Kohlendioxyd entstehen ferner beim Überleiten von Propionsäuredampf über fein verteiltes Cadmium bei 270–280°, über gefälltes und bei 300° getrocknetes Zinkoxyd oder Cadmiumoxyd bei 400°, bezw. 370° (MAILHE, *Ch. Z.* **33**, 242, 253; *Bl.* [4] **5**, 619, 621; vgl. SENDERENS,

*C. r.* 149, 214; *Bl.* [4] 5, 910, 914), und besonders glatt beim Überleiten über wasserfreies Thoriumoxyd  $\text{ThO}_2$  bei  $280-420^\circ$ ; ähnlich wirken Uranoxyd  $\text{UO}_2$ , Uranoxydoxydul  $\text{U}_2\text{O}_3$  und Tonerde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , während andere Metalloxyde viel weniger gute Katalysatoren sind (SENDESENS, *C. r.* 146, 1212; 148, 929; *Bl.* [4] 3, 824, [4] 5, 483; *C. r.* 149, 213; *Bl.* [4] 5, 916). Beim Überleiten über fein verteiltes Nickel bei  $250^\circ$  entsteht etwas Propionaldehyd, zum größten Teil aber Äthan und Kohlendioxyd (MAILHE, *Ch. Z.* 33, 253; *Bl.* [4] 5, 621). — Bei der Elektrolyse von propionsaurem Natrium oder Kalium in wäßr., mit Propionsäure angesäuerter Lösung werden Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Äthylen und Butan und Äthylpropionat gebildet (JAHN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 37, 430; vgl. PETERSEN, *C.* 1897 II, 518; *Ph. Ch.* 33, 110); es bildet sich viel mehr Äthylen als Butan (BUNGE, *JK.* 21, 551; *C.* 1890 I, 382). Zersetzungsspannung bei der Elektrolyse der Propionsäure: PREUNER, LUDLAM, *Ph. Ch.* 59, 682. Bei der Elektrolyse der wäßr. Lösung von propionsaurem Natrium (am positiven Pol) und Jodkalium (am negativen Pol) entstehen Äthyljodid, Jodoform und jodsaures Natrium (v. MILLER, HOFER, *B.* 28, 2436). Die Elektrolyse des Natriumpropionates bei Gegenwart von Natriumperchlorat liefert neben den gasförmigen Zersetzungsprodukten (Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Sauerstoff, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Butan) auch Äthylalkohol und Acetaldehyd (HOFER, MOEST, *A.* 323, 288). Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 683. Zersetzung durch elektrische Schwingungen: v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 294.

Bei der Oxydation von propionsaurem Ammoniak durch Wasserstoffsuperoxyd entstehen Kohlensäure, Acetaldehyd, Essigsäure und wenig Ameisensäure (DAKIN, *C.* 1908 I, 1259). Bei 50-stündigem Erhitzen von propionsaurem Kupfer mit Wasser auf  $190^\circ$  entsteht Milchsäure (GAUD, *Bl.* [3] 13, 159).

Propionsäure liefert bei der Chlorierung mit einer 10%igen Lösung von Chlor in Kohlenstofftetrachlorid unter Belichtung ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorpropionsäure, die  $\beta$ -Säure in überwiegender Menge (MICHAEL, *B.* 34, 4049). Beim Erwärmen mit Brom und rotem Phosphor entsteht  $\alpha$ -Brompropionylbromid (vgl. AUWERS, BERNHARDT, *B.* 24, 2219). Die Einw. von Schwefelchlorür  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  auf Silberpropionat in ätherischer Suspension führt zu der Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{S}\cdot)_2$  (DENHAM, *Soc.* 95, 1238).

Propionsäure liefert beim Erhitzen mit Stickstoffsulfid  $\text{N}_4\text{S}_4$  Propionamid und Dipropionamid (FRANCIS, *Soc.* 87, 1838).

Geschwindigkeit der Veresterung von Propionsäure mit Methylalkohol und mit Isobutylalkohol: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* 93, 212; GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* 15, 7, 8, mit Äthylalkohol: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 474; PETERSEN, *C.* 1908 II, 228; GOLDSCHMIDT, UDBY, *Ph. Ch.* 60, 745; PRAGER, *Am. Soc.* 30, 1910; *Ph. Ch.* 66, 294. — Die Reaktion zwischen propionsaurem Natrium und Äthylmagnesiumbromid in Äther führt zu Diäthylketon (SALKIND, BEBURISCHWILL, *B.* 42, 4502). — Geschwindigkeit der Reaktion von Propionsäure mit Anilin und mit o-Toluidin: GOLDSCHMIDT, WACHS, *Ph. Ch.* 24, 353.

#### Analytisches.

Nachweis der Propionsäure. Charakteristisch für die Propionsäure sind die Krystallformen ihres Bariumsalzes und des Doppelsalzes von essigsaurem und propionsaurem Barium (FRITZ, *B.* 17, 1191).

Trennung der Propionsäure von Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure mit Hilfe des in heißem Wasser unlöslichen basischen propionsauren Bleisalzes s. bei Buttersäure, S. 268.

#### Salzartige Verbindungen von Propionsäure mit Metalloxyden und mit Metallsalzen.

Die Salze sind sämtlich in Wasser löslich, das Silbersalz am wenigsten. Die Alkalisalze fühlen sich fettig an.

$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ . Blättchen. F:  $54^\circ$  (SESTINI, *Z.* 1871, 35). —  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ . Prismen. Zerfließlich (SESTINI, *Z.* 1871, 35). Spaltet bei der Destillation im Vakuum Ammoniak ab; es schmilzt unter lebhafter Ammoniakentwicklung und destilliert sodann als nahezu reines, saures Propionat  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  über (REIK, *M.* 23, 1053). —  $\text{LiC}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Löslichkeit in Wasser: 66,4% (wasserfreies Salz) bei  $14^\circ$ , 88,8% beim Siedepunkt; in Alkohol von 95 Vol. %: 5,1% (wasserfreies Salz) bei  $14^\circ$ , 6,3% beim Siedepunkt (RENARD, *Bl.* [2] 47, 957; *C. r.* 104, 915). Elektrisches Leitvermögen: ÖSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 104. —  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Analyse: STRECKER, *A.* 92, 87. Löslichkeit in Wasser: 99,1% (wasserfreies Salz) bei  $15^\circ$ , 187% beim Siedepunkt; in Alkohol von 95 Vol. %: 4,4% (wasserfreies Salz) bei  $13^\circ$ , 8,4% beim Siedepunkt (RENARD, *C. r.* 104, 916). Löslich in 30–34 Tln. kochendem absolutem Alkohol und in 42 Tln. bei  $20^\circ$  (übernommen aus der 3. Aufl. dieses Hand-

buchs). Löslichkeit in Amylalkohol: 0,7%, in Aceton: 0,05% beim Siedepunkt (HOLZMANN, *Ar.* **236**, 433). Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 99. —  $KC_3H_5O_2 + H_2O$ . Blätter (aus Alkohol). Zerfließlich (STRECKER, *A.* **92**, 86). Wird bei 120° wasserfrei, schmilzt oberhalb 300° (RENARD, *C. r.* **104**, 916). Löslichkeit in Wasser: 178% (wasserfreies Salz) bei 16°, 309% beim Siedepunkt; in Alkohol von 95 Vol. %: 22,2% (wasserfreies Salz) bei 13°, 26,4% beim Siedepunkt (R.). Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 102. Einw. von metallischem Kalium auf geschmolzenes Kaliumpropionat: BERL, *B.* **37**, 328. —  $Cu(C_3H_5O_2)_2 + H_2O$ . Monokline (SCHABUS, *J.* **1854**, 441; ZEPHAROVICH, *J.* **1878**, 692) Krystalle von tiefgrüner Farbe (STRECKER, *A.* **92**, 89). Verändert sich bei 110° (RENARD, *C. r.* **104**, 915). Abhängigkeit der Farbe der wäßr. Lösung von der Konzentration: SIDGWICK, TIZARD, *Soc.* **93**, 190. Die wäßr. Lösung bildet, wenn sie einige Zeit am Wasserbad erwärmt wird, einen Niederschlag von basischem Kupfersalz:  $Cu(C_3H_5O_2)_2 + CuO + H_2O$  (R.). —  $Cu(C_3H_5O_2)_2 + CuO + H_2O$ . Blauer Niederschlag, zersetzt sich bei 110° (RENARD). —  $Cu(C_3H_5O_2)_2 + 3Cu(AsO_2)_2$  (VIARD, *C. r.* **139**, 287; *Bl.* [3] **31**, 1140; AVERY, *Am. Soc.* **28**, 1159). 1st nach WERNER (*B.* **40**, 4447) zu formulieren  $[Cu(AsO_2)_2Cu]_3(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ . —  $BrCuC_3H_5O_2 + 2NH_3$ . Blaue Prismen (RICHARDS, WHITRIDGE, *Am.* **17**, 149). —  $AgC_3H_5O_2$ . Blätter oder Nadeln (GOTTLIEB, *A.* **52**, 124; LINNEMANN, *A.* **160**, 221). 100 g Wasser lösen bei 10° 0,6781, bei 20° 0,8361, bei 80° 2,03 g Salz (RAUPENSTRAUCH, *M.* **6**, 587). 100 g Wasser lösen bei 20° 0,8480, bei 25° 0,9059, bei 30° 0,9698 g Salz (GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **25**, 93). Molekulare Lösungswärme und molekulare Leitfähigkeit: GOLDSCHMIDT, *Ph. Ch.* **25**, 95, 97.

$OBa_4(C_3H_5O_2)_6$ . *B.* Durch Einw. überschüssiger Propionsäure auf Beryllumcarbonat, ev. in Gegenwart einer Spur Wasser (LACOMBE, *C. r.* **134**, 772). Krystalle. *F.*: 119—120°.  $Kp_{760}$ : 339—341°;  $Kp_{19}$ : 221°. Löslich in allen Lösungsmitteln, krystallisiert am besten aus Petroläther. Wird durch siedendes Wasser zersetzt. — Beryllium-acetat-propionat  $OBa_4(C_2H_3O_2)_3(C_3H_5O_2)_3$ . Krystalle. *F.*: 127°.  $Kp$ : 330°. Leicht löslich in Äther, Benzol (TANATAR, KUROWSKI, *C.* **1908 I**, 102). —  $MgI_2 + 6C_3H_5O_2$ . *B.* Durch Einw. der Propionsäure auf das Diätherat  $MgI_2 + 2(C_2H_5)_2O$  (MENSCHUTKIN, *C.* **1908 II**, 1482; **1907 I**, 1733; *Z. a. Ch.* **54**, 93). Weiße, zerfließliche, sechsseitige Tafeln. *F.*: 55—56°. Verdünnung der Propionsäure in der Doppelverbindung durch andere organische Verbindungen: *M.*, *C.* **1908 I**, 1039; *Z. a. Ch.* **62**, 47. —  $Mg(C_3H_5O_2)_2 + H_2O$  (RENARD, *Bl.* [2] **47**, 957; *C. r.* **104**, 915). Krystalle (GAZE, *Ar.* **229**, 490). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **1**, 532. —  $CaCl_2 + 4C_3H_5O_2$ . Blättchen (MENSCHUTKIN, *C.* **1908 II**, 1716; **1907 I**, 329). —  $2Ca(C_3H_5O_2)_2 + C_3H_6O_2 + 5H_2O$ . Nadeln (MIXTER, *Am.* **8**, 345). —  $Ca(C_3H_5O_2)_2 + H_2O$ . Analyse: WRIGHTSON, *A.* **90**, 44; LINNEMANN, *A.* **160**, 221. Monokline (FITZ, SANSONI, *Z. Kr.* **6**, 68) Tafeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 41,32, bei 10° 40,22, bei 20° 39,21, bei 50° 37,39, bei 80° 38,9 Tle. wasserfreies Salz (KRASNICKI, *M.* **8**, 604); 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 42,8, bei 10° 40,95, bei 20° 39,85, bei 50° 38,25, bei 55° 38,20, bei 60° 38,25, bei 80° 39,85, bei 100° 48,44 Tle. wasserfreies Salz (LUMSDEN, *Soc.* **81**, 356). Löslichkeit in Wasser: 41,7% (wasserfreies Salz) bei 12°, 45,6% bei 100° (RENARD, *C. r.* **104**, 914). Unlöslich in Alkohol (R.). —  $Ca(C_3H_5O_2)_2 + 3H_2O$ . Lange Nadeln (GAZE, *Ar.* **229**, 486). —  $ClCaC_3H_5O_2 + CaCl_2 + 2C_3H_6O_2 + 4H_2O$ . *B.* Durch Lösen von gekörntem, wasserhaltigem Calciumchlorid in warmer Propionsäure (BENRATH, *J. pr.* [2] **72**, 236). Farblose Nadeln, sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Propionsäure. —  $Sr(C_3H_5O_2)_2 + C_3H_6O_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Prismatische Nadeln (RENARD, *C. r.* **104**, 916). *F.*: 67—75° (MIXTER, *Am.* **8**, 345). Löslichkeit in Wasser: 27% (wasserfreies Salz) bei 12°; unlöslich in Alkohol (R.). —  $Sr(C_3H_5O_2)_2 + 2Ca(C_3H_5O_2)_2$ . Tetragonale (SANSONI) Pyramiden (FITZ, *B.* **13**, 1312). —  $Ba(C_3H_5O_2)_2 + C_3H_6O_2 + 3H_2O$  (MIXTER, *Am.* **8**, 345). —  $Ba(C_3H_5O_2)_2 + H_2O$ . Analyse: WRIGHTSON, *A.* **90**, 45; LINNEMANN, *A.* **160**, 221. Rhombische (ZEPHAROVICH, *J.* **1878**, 692) Prismen. Schmilzt gegen 300° (RENARD, *C. r.* **104**, 914). 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 47,98, bei 10° 51,56, bei 20° 54,82, bei 50° 62,74, bei 80° 67,85 Tle. wasserfreies Salz (KRASNICKI, *M.* **8**, 605). Löslichkeit in Wasser: 54,1% (wasserfreies Salz) bei 12°, 87,6% bei 100° (RENARD). 100 g absoluter Alkohol lösen 0,0803 g wasserfreies Salz (HABERLAND, *Fr.* **38**, 221). — Doppelsalz von Bariumpropionat mit Bariumacetat (FITZ, *B.* **11**, 1897; **13**, 1315). Monokline Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* **1879**, 604). —  $5Ba(C_3H_5O_2)_2 + 4Mg(C_3H_5O_2)_2 + 12H_2O$ . Reguläre (SANSONI) Krystalle (FITZ, *B.* **13**, 1314; **14**, 1087). —  $Ba(C_3H_5O_2)_2 + 2Ca(C_3H_5O_2)_2$ . Reguläre (GROTH) Oktaeder (FITZ, *B.* **13**, 1312). —  $Zn(C_3H_5O_2)_2$ . Nadeln mit  $1H_2O$  (RENARD, *Bl.* [2] **47**, 957; *C. r.* **104**, 916). Krystallisiert auch in wasserfreien Tafeln (GAZE, *Ar.* **229**, 488). Löslichkeit in Wasser: 32% wasserfreies Salz bei 15°; in Alkohol: 2,8% bei 15°, 17,2% beim Siedepunkt (RENARD, *C. r.* **104**, 916). —  $Cd(C_3H_5O_2)_2 + 2H_2O$ . Blättchen (GAZE, *Ar.* **229**, 489). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (RENARD, *C. r.* **104**, 914). — Mercuriopropionat  $Hg_2(C_3H_5O_2)_2$ . Krystallinisches Pulver. Schmilzt bei 225° unter Zersetzung. In kaltem Wasser lösen sich 1,4%. Kochendes Wasser zersetzt das Salz in Quecksilber und Mercuriopropionat. Alkohol zersetzt schon in der Kälte (R., *C. r.* **104**, 915). — Mercuriopropionat  $Hg(C_3H_5O_2)_2$ . Nadeln. Schmilzt bei 110°. Gegen 180° erfolgt Zersetzung

unter Bildung von Mercuropropionat (R., *C. r.* 104, 915). Addition von  $\text{NH}_3$ : PETERS, *B.* 41, 3181. —  $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{HgCl}_2$ . Nadeln (D.). Schmilzt gegen  $87^\circ$  und ist bei  $94^\circ$  völlig geschmolzen (DONK, *R.* 26, 217).

$\text{OAl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_4$ . Niederschlag (RENARD, *Bl.* [2] 47, 956; *C. r.* 104, 914). —  $\text{ClAl}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3$ . B. Durch Kochen von sublimiertem Aluminiumchlorid mit wasserfreier Propionsäure (BENRATH, *J. pr.* [2] 72, 234). Zerfließlich, löslich in Alkohol und Wasser, nahezu unlöslich in Äther. —  $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3$ . F:  $135-140^\circ$ . D: 2,8 (CLERICI, *R. A. L.* [5] 18 I, 191). —  $\text{HO} \cdot \text{Sc}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$ . Weißes amorphes Pulver. 100 Tle. Wasser lösen 1,23 Tle. Salz, das beim Erhitzen der Lösung ausfällt; leicht löslich in Alkohol (CROOKES, *C.* 1908 II, 385; 1909 I, 1145; *Z. a. Ch.* 61, 365). —  $\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (WOLFF, *Z. a. Ch.* 45, 109). —  $\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln; 100 g bei  $15^\circ$  gesättigter wäbr. Lösung enthalten 18,99 g wasserfreies Salz, 100 g bei  $76,4^\circ$  gesättigter Lösung enthalten 15,93 g wasserfreies Salz (WOLFF, *Z. a. Ch.* 45, 110). —  $\text{Pr}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Nadeln, isomorph der entsprechenden Didymverbindung (SÖDERSTRÖM, *Z. Kr.* 36, 194). —  $\text{Di}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Di = Gemisch von Nd und Pr). Rote monokline (MORTON, *Bl.* [2] 43, 365) Prismen. Spezifisches Gewicht des wasserhaltigen Salzes: 1,741, des wasserfreien Salzes: 1,861 (P.-T. CLÈVE, *Bl.* [2] 43, 365). —  $\text{Sm}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Spez. Gewicht des wasserhaltigen Salzes: 1,786, des wasserfreien Salzes: 1,894 (P.-T. CLÈVE, *Bl.* [2] 43, 171). —  $\text{Gd}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (BENEDICKS, *Z. a. Ch.* 22, 420). —  $\text{Yb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$  (A. CLÈVE, *Z. a. Ch.* 32, 156).  $\text{Yb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (A. CLÈVE).

$\text{OZr}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_6$ . Löslich in Aceton (TANATAR, KUROWSKI, *C.* 1908 I, 102). —  $\text{OZr}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$  (TANATAR, KUROWSKI, *C.* 1908 I, 102). —  $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$ . Leicht löslich in Wasser (LINNEMANN, *A.* 160, 222). —  $3\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 4\text{PbO}$ . B. Man verdunstet wäbr. Propionsäure mit überschüssigem Bleioxyd im Wasserbade, übergießt den trocknen Rückstand mit kaltem Wasser und bringt die filtrierte Lösung zum Sieden, wobei sich das basische Salz (s. auch RENARD, *C. r.* 104, 916) ausscheidet (LINNEMANN, *A.* 160, 222). Nadeln. Löst sich bei  $14^\circ$  in 8–10 Tln. Wasser. Beim Kochen der wäbr. Lösung fällt es krystallinisch nieder, löst sich aber wieder beim Erkalten. —  $5\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 4\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Reguläre (SANSONI) Krystalle (FITZ, *B.* 13, 1314; 14, 1088). —  $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 2\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$ . Tetragonale (SANSONI) Krystalle. In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem (FITZ, *B.* 13, 1312). —  $5\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 4\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Reguläre (SANSONI) Krystalle, in heißem Wasser löslicher als in kaltem (FITZ, *B.* 14, 1085). —  $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_4$ . Dünne Nadeln, erhalten aus Mennige und Propionsäure (HUTCHINSON, POLLAND, *Soc.* 69, 224). F:  $132^\circ$  (H., P.). Wird durch Wasser unter Bildung von  $\text{PbO}_2$  und Propionsäure zersetzt (COLSON, *C. r.* 136, 676). Lösungs- bzw. Zersetzungswärme: COLSON, *C. r.* 136, 1665; *Bl.* [3] 31, 426.

Hexaquochochrompropionat  $[\text{Cr}(\text{OH})_2]_6 (\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_5)_6$ . B. Aus Dihydroxotetraquochochromsulfat  $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{OH})_2]_4\text{SO}_4$  und Propionsäure (WERNER, *B.* 41, 3454). Türkisblaue Kryställchen. — Hexapropionato-dihydroxo-trichromehlorid  $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_5)_6]\text{Cl} + 5\text{H}_2\text{O}$  (zur Bezeichnung vgl.: WERNER, *B.* 40, 2110–2113; Neuere Anschauungen über anorganische Chemie, 3. Aufl., S. 282–283; WEINLAND, DINKELACKER, *B.* 42, 2999, 3002). B. Beim Eindampfen von Chromhydroxyd mit Propionsäure und Salzsäure (W., *B.* 41, 3462). Dunkelgrüne Nadeln. —  $\text{OCr}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_4$ . Dunkelviolette amorphe Masse (RENARD, *Bl.* [2] 47, 957; *C. r.* 104, 914). —  $2\text{O}_2\text{U}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe regulär-tetraedrische (SACHS) Krystalle (RIMBACH, *B.* 37, 485). —  $\text{O}_2\text{U}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{KC}_3\text{H}_5\text{O}_2$ . Gelbe regulär-tetraedrische (SACHS) Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt (RIMBACH, *B.* 37, 484).

$\text{ClFe}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$ . B. Bei monatelangem Stehen einer Lösung von sublimiertem  $\text{FeCl}_3$  in der gleichen Menge Propionsäure (BENRATH, *J. pr.* [2] 72, 232). Rubinrote Krystalle. —  $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelrote Krystalle. Schmilzt gegen  $250^\circ$  zu einer blauen Flüssigkeit. Löslichkeit in Wasser: 33,5% (wasserfreies Salz) bei  $11^\circ$ . Sehr löslich in Alkohol (RENARD, *Bl.* [2] 47, 957; *C. r.* 104, 914). — Propionatopentamminkobaltnitrat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_5](\text{NO}_3)_2$ . B. Durch Verreiben von Hydroxopentamminkobaltnitrat mit Propionsäureanhydrid (WERNER, *B.* 40, 4112). Bläuviolettes Pulver, sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Grünes Pulver (RENARD, *C. r.* 104, 916).

#### Funktionelle Derivate der Propionsäure.

**Methylester der Propionsäure, Methylpropionat**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . V. Im Holzöl (FRAPS, *Am.* 25, 37). — B. Beim Sättigen von Propionsäure in methylalkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff (KAHLBAUM, *B.* 12, 343; YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1219). Aus propionsaurem Silber und Methyljodid (GARTENMEISTER, *A.* 233, 263). 50 g Kaliumpropionat und 50 g Methylalkohol werden allmählich mit 40 g konz. Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt wurde, versetzt und längere Zeit am Wasserbade erwärmt (PRIEBAM, HANDL, *M.* 2, 681). — Kp:  $79,5^\circ$  (KAHLBAUM, *B.* 12, 344); Kp<sub>760</sub>:  $79,9^\circ$  (SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 12, 41). Dampfdruck: YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1219. D<sub>4</sub>: 0,9403 (GARTENMEISTER, *A.* 233, 263). D<sub>2</sub>: 0,93725 (ELSÄSSER, *A.* 218, 313); D<sub>2</sub>:

0,93871;  $D^{20}_D$ : 0,9170 (YOUNG, THOMAS, *Soc.* **63**, 1219);  $D^{20}_D$ : 0,84225 (R. SCHIFF, *A.* **220**, 110). Ausdehnung: ELSÄSSER, *A.* **218**, 313. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, *A.* **223**, 78. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 432. Viscosität: PRIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 681. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, *A.* **234**, 343; BROWN, *Soc.* **83**, 993. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 553,95 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343). Kritische Konstanten: YOUNG, THOMAS, *Soc.* **63**, 1219. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1113. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 160.

**Äthylester der Propionsäure, Äthylpropionat**  $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man destilliert ein Gemenge von 18 Tln. Propionsäure, 4 Tln. Schwefelsäure und 24 Tln. Äthylalkohol (von 95%) (SESTINI, *J.* **1871**, 557; vgl. LINNEMANN, *A.* **160**, 219). Man versetzt eine Lösung von propionsaurem Kalium in Äthylalkohol allmählich mit Schwefelsäure (PIERRE, PUCHOT, *A.* **163**, 291; PRIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 683). Man sättigt eine Mischung von 196 g Äthylalkohol und 315 g Propionsäure mit Chlorwasserstoff (YOUNG, THOMAS, *Soc.* **63**, 1226). Man erhitzt 15 g Propionsäure und 12 g Äthylalkohol mit 35 g entwässertem Kupfersulfat und 1 g konz. Schwefelsäure  $3\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflußkühler (BOGOJAWLENSKY, NARBUTT, *B.* **38**, 3348). Durch Hydrierung von Acrylsäureäthylester in Gegenwart von bei 280° gewonnenem reduziertem Nickel bei 180° (DARZENS, *C. r.* **144**, 329). Als Nebenprodukt bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes des Bernstein säuremonoäthylesters (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1044). — Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch (GOTTLIEB, *A.* **52**, 127).  $F$ :  $-72,6^\circ$  (GUTTMANN, *Am. Soc.* **29**, 347).  $K_p$ :  $98,8^\circ$  (korr.) (LINNEMANN, *A.* **160**, 219),  $99^\circ$  (korr.) (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10);  $K_{p_{760}}$ :  $99,12^\circ$  (YOUNG, FORTEY, *Soc.* **83**, 47);  $K_{p_{760}}$ :  $98,8-99^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* **220**, 110). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* **1882**, 64; YOUNG, THOMAS, *Soc.* **63**, 1227; RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10.  $D^{20}_D$ : 0,9139 (PIERRE, PUCHOT, *A.* **163**, 291);  $D^{20}_D$ : 0,91238 (ELSÄSSER, *A.* **218**, 317);  $D^{20}_D$ : 0,91257 (YOUNG, FORTEY, *Soc.* **83**, 47);  $D^{20}_D$ : 0,91238;  $D^{16}_D$ : 0,89376 (YOUNG, THOMAS, *Soc.* **63**, 1227);  $D^{16}_D$ : 0,8964 (LINNEMANN, *A.* **160**, 220);  $D^{20}_D$ : 0,8907 (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10);  $D^{20}_D$ : 0,7962 (R. SCHIFF, *A.* **220**, 110). Spez. Gew. bei verschiedenen Temperaturen zwischen  $0^\circ$  und  $92,96^\circ$ : NACCARI, PAGLIANI, *J.* **1882**, 64. Ausdehnung: ELSÄSSER, *A.* **218**, 317. Molekulares Brechungsvermögen: EIJKMAN, *R.* **12**, 276. Kompressibilität: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, *A.* **223**, 78. Oberflächenspannung: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* **61**, 452; *Am. Soc.* **30**, 10. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 387. Viscosität: PRIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 680. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, *A.* **234**, 343; BROWN, *Soc.* **83**, 993. Kritische Konstanten: YOUNG, THOMAS, *Soc.* **63**, 1227. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **45**, 576. Dielektrizitätskonstante: DEUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LOEWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 394. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 160. Leitfähigkeit in verflüssigter Bromwasserstoffsäure: STEELE, MC INTOSH, ARCHIBALD, *Ph. Ch.* **55**, 157. — Bei der Einwirkung von metallischem Natrium erfolgt Kondensation zu  $\alpha$ -Propionylpropionsäureäthylester  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ; daneben bildet sich ein Ester  $C_{10}H_{18}O_3 \cdot C_2H_5$  ( $K_p$ :  $250-255^\circ$ ) (HELLON, OPPENHEIM, *B.* **10**, 699; ISRAEL, *A.* **231**, 200; HANTZSCH, WOHLBRÜCK, *B.* **20**, 1320). Verseifungsgeschwindigkeit: FINDLAY, HICKMANS, *Soc.* **95**, 1010. Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit der Verseifung durch Barytwasser: TRAUTZ, VOLKMANN, *Ph. Ch.* **64**, 53. Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* **149**, 236.

**Triäthylester der Orthopropionsäure,  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Triäthoxy-propan**  $C_9H_{20}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3$ . *B.* Durch Einw. von Äthylalkohol auf Propioniminoäther-Hydrochlorid (REITTER, HESS, *B.* **40**, 3025). — Riecht ähnlich wie der Orthessigsäureäthylester.  $K_{p_{760}}$ :  $161^\circ$ ;  $K_{p_{12}}$ :  $54,2^\circ$ .

**Propylester der Propionsäure, Propylpropionat**  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Propyljodid auf Silberpropionat (LINNEMANN, *A.* **161**, 31). Durch Versetzen einer abgekühlten Mischung von 540 g Schwefelsäure und 1500 g Wasser mit 254 g Propylalkohol und allmählichen Zusatz von 370 g Kaliumdichromat unter Kühlung (PIERRE, PUCHOT, *A.* **163**, 271; *A. ch.* [4] **28**, 72). Bei der Kondensation von Propionaldehyd durch Aluminiumpropylat als Hauptprodukt der Reaktion (TISCHTSCHENKO, *Jk.* **38**, 482; *C.* **1906** II, 1552). —  $K_p$ :  $122,4^\circ$  (korr.) (LINNEMANN, *A.* **161**, 32);  $K_{p_{760}}$ :  $122,2^\circ$  (SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **12**, 41);  $K_{p_{760}}$ :  $121-122^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* **220**, 110);  $K_{p_{760}}$ :  $122-124^\circ$  (TISCHTSCHENKO, *C.* **1906** II, 1552).  $D^{13}_D$ : 0,8885 (LINNEMANN, *A.* **161**, 31);  $D^{20}_D$ : 0,9022 (PIERRE, PUCHOT, *A.* **163**, 271);  $D^{20}_D$ : 0,90192 (ELSÄSSER, *A.* **218**, 321);  $D^{16}_D$ : 0,76815 (R. SCHIFF, *A.* **220**, 110). Ausdehnung: ELSÄSSER, *A.* **218**, 321. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, *A.* **223**, 78. Viscosität: PRIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 687. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, *A.* **234**, 343; BROWN, *Soc.* **83**, 993. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **45**, 576. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 164.

**Isopropylester, Isopropylpropionat**  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{749,7}$ : 109—111°;  $D_4^0$ : 0,8931; spez. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 688. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576.

**Butylester, Butylpropionat**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp$ : 146° (korr.) (LINNEMANN, *A.* 161, 194);  $Kp$ : 145,4° (GARTENMEISTER, *A.* 233, 265).  $D^{15}$ : 0,8828 (LINNEMANN);  $D_4^0$ : 0,8953 (GARTENMEISTER). Ausdehnung: GARTENMEISTER.

**Sek.-Butyl-ester, sek.-Butyl-propionat**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)(C_2H_5)$ .  $Kp$ : 132—132,5° (korr.);  $D_4^0$ : 0,8657 (NORRIS, GREEN, *Am.* 26, 310).  $n_D^{25,19}$ : 1,3938 (WENDELL, *Am.* 26, 318).

**Isobutylester, Isobutylpropionat**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp$ : 135,7° bei 764 mm (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 283), 136,8° bei 760 mm (SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 12, 41), 137—137,3° bei 763 mm (R. SCHIFF, *A.* 220, 332).  $D^0$ : 0,8926 (P., P.);  $D_4^0$ : 0,887595 (SCHUMANN);  $D_4^{17}$ : 0,7474 (R. SCHIFF). Ausdehnung: ELSÄSSER, *A.* 218, 326. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, *A.* 223, 79. Viscosität: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 694. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, *A.* 234, 343. Kritische Temperatur: PAWLEWSKI, *B.* 15, 2463. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 160.

**Propionat des akt.-Methyläthylcarbinol, akt.-Amyl-propionat**  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $n_D^{25}$ : 1,4066 (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 280). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung)  $[\alpha]_D^{25}$ : +3,61°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +3,50° (GUYE, *Bl.* [3] 25, 549).

**[Dimethyläthylcarbin]-propionat, tert.-Amyl-propionat**  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Trimethyläthylen, Propionsäure und  $ZnCl_2$  (KONDAKOW, *Ж.* 25, 447). —  $Kp$ : 142—143,5°.  $D^0$ : 0,8769;  $D^{15}$ : 0,8545.

**Isocamylpropionat**  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp$ : 160,2° bei 760 mm (SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 2, 41), 160—161° bei 762,8 mm (R. SCHIFF, *A.* 220, 111).  $D_4^0$ : 0,887672 (ELSÄSSER, *A.* 218, 330);  $D_4^{60,4}$ : 0,7295 (R. SCHIFF, *A.* 220, 111). Ausdehnung: ELSÄSSER. Capillarität: R. SCHIFF, *A.* 223, 79. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, *A.* 234, 344; BROWN, *Soc.* 83, 994. Kritische Temperatur: BROWN, *Soc.* 89, 314.

**[tert.-Butylcarbin]-propionat**  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ . Flüssig.  $Kp$ : 147—148°;  $D^0$ : 0,87327 (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 367).

**n-Heptyl-propionat**  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ .  $Kp$ : 208°;  $D^0$ : 0,8846; Ausdehnung: GARTENMEISTER, *A.* 233, 266.

**n-Octyl-propionat**  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ .  $Kp$ : 226,4°;  $D^0$ : 0,8833; Ausdehnung: GARTENMEISTER, *A.* 233, 266.

**Allylpropionat**  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ .  $Kp_{773,5}$ : 124—124,5°; spez. Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 385.

**Propionat des Buten-(2)-ols-(1), Crotylpropionat**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp$ : 147—148°;  $D^0$ : 0,9339 (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 251).

**Propionat des Hexen-(1)-ols-(4), [Äthylallylcarbin]-propionat**  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ .  $Kp$ : 168—170°;  $D^{18}$ : 0,884 (FOURNIER, *Bl.* [3] 15, 885).

**Propionat des 2-Methyl-hexen-(5)-ols-(3), [Allyl-isopropyl-carbin]-propionat**  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp$ : 178—180°;  $D^{18}$ : 0,882 (FOURNIER, *Bl.* [3] 15, 886).

**Propionat des 2-Methyl-hepten-(6)-ols-(4), [Allyl-isobutyl-carbin]-propionat**  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp$ : 195—197°;  $D^{18}$ : 0,874 (FOURNIER, *Bl.* [3] 15, 887).

**Propionat des 1-Linalools** (vgl. Bd. I, S. 460), **Linalylpropionat**  $C_{13}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(CH : CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . *B.* Durch Behandeln des Linalools bei niedriger Temperatur mit Propionsäure unter Zusatz von etwas Mineralsäure (BERTRAM, D. R. P. 80711; *Frdl.* 4, 1307). Durch Einw. von Propionsäureanhydrid auf die aus Linalool und Magnesiumäthylchlorid in Äther entstehende Verbindung (HOUBEN, *B.* 39, 1749). — Nach Maiglöckchen riechende Flüssigkeit (H.).  $Kp_{10-11}$ : 115° (B.).  $Kp_{12}$ : 108° bis 111°;  $Kp_{16}$ : 115—119° (H.).

**Propionat des Äthylenglykol-monomethyläthers, [ $\beta$ -Methoxy-äthyl]-propionat**  $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus Äthylenglykolmonomethyläther und Propionylchlorid in Gegenwart von Pyridin (PALOMAA, *B.* 42, 3875). — Flüssigkeit von angenehmem obstartigem Geruch.  $Kp_{141,9}$ : 159,38—159,56°.  $D_4^{25}$ : 0,9867. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser.

**Dipropionat des Äthylenglykols, Äthylendipropionat**  $C_8 H_{14} O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Flüssig. Kp: 210,5–212° (korr.); spez. Gew.: 1,05440 bei 15°, 1,0456 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 505). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 575.

**Monopropionat des 2-Methyl-pentandiols-(1.3)**  $C_9 H_{18} O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Propionaldehyd unter Einw. von Aluminiumpropylat. Nicht rein dargestellt (TISCHTSCHENKO, *C.* 1906 II, 1552). — Kp<sub>11</sub>: 113–118°.

**Dipropionat des Hexen-(3)-diols-(3.4)**  $C_{12} H_{20} O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_2 H_5) \cdot C(C_2 H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von Propionsäurechlorid in absolutem Äther (ANDERLINI, *G.* 25 II, 48, 129). — Flüssig. Kp<sub>10</sub>: 108–109°. D<sub>15</sub><sup>4</sup>: 1,00833. Brechungsvermögen: A. — Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht Hexanol-(4)-on-(3).

**Dipropionat des Formaldehydhydrats, Methylendipropionat**  $C_7 H_{12} O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Kp<sub>745</sub>: 190–192°; D<sub>20</sub><sup>2</sup>: 1,053 (DESCUDÉ, *Bl.* [3] 27, 871).

**Chlormethyl-propionat**  $C_4 H_7 O_2 Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 Cl$ . B. Aus Polyoxymethylen und Propionylchlorid in Gegenwart von ZnCl<sub>2</sub> (DESCUDÉ, *Bl.* [3] 27, 871). — Kp<sub>745</sub>: 128–130°. D<sub>20</sub><sup>2</sup>: 1,140.

**Bis-[ $\alpha$ -propionyloxy-äthyl]-äther**  $C_{10} H_{18} O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Bis-[ $\alpha$ -chlor-äthyl]-äther (Bd. I, S. 607) und Natriumpropionat (GEUTHER, *A.* 226, 225). — Flüssig. Kp: 210–215°. D<sub>20</sub><sup>2</sup>: 1,027.

**Monoacetat-monopropionat des Acetaldehydhydrats, Äthylidenglykol-monoacetat-monopropionat, Äthylidenacetopropionat**  $C_7 H_{12} O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-acetat und Silberpropionat oder aus [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-propionat und Silberacetat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 281). — Flüssig. Kp: 178,7°. D<sub>20</sub><sup>2</sup>: 1,046. Brechungsexponent: 1,402.

**Dipropionat des Acetaldehydhydrats, Äthylidenglykoldipropionat**  $C_8 H_{14} O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-propionat und Silberpropionat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 277). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 192,2° (korr.). D<sub>20</sub><sup>2</sup>: 1,020. Brechungsexponent: 1,407.

**Propionat des Acetaldehydhydrochlorids, [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-propionat**  $C_5 H_9 O_2 Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$ . B. Aus Acetaldehyd und Propionylchlorid bei 120° (RÜBENCAMP, *A.* 225, 276). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Kp: 135°. D<sub>20</sub><sup>2</sup>: 1,071.

**Propionat des Acetylcarbinols, Acetolpropionat**  $C_8 H_{10} O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus Chloracetone und geschmolzenem Kaliumpropionat (HENRY, *C.* 1902 II, 1403). — Kp: 187° (HENRY); Kp: 152–156° (KLING, *A. ch.* [8] 5, 486); Kp<sub>18</sub>: 90–95° (BOUVEAULT, LOCQUIN, *A. ch.* [8] 19, 200).

**Propionsäureanhydrid**  $C_6 H_{10} O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf propionsaures Natrium (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 94, 322). Man setzt propionsaures Silber mit Schwefelchlorür S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Äther um, filtriert die ätherische Lösung und erwärmt nach dem Abdestillieren des Äthers den erhaltenen Sirup auf dem Wasserbade (DENHAM, *Soc.* 95, 1238). Beim Erhitzen von geschmolzenem und pulverisiertem Natriumpropionat mit Propionsäurechlorid (LINNEMANN, *A.* 148, 257). Man erhitzt ein Gemisch von Propionsäure und Propionsäurechlorid einige Stunden, setzt Natriumpropionat zu und destilliert das Propionsäureanhydrid ab (ANDERLINI, *G.* 25 II, 132). Aus Propionsäure und Acetylchlorid bei 120–180° (FOURNIER, *Bl.* [4] 5, 923). — Kp<sub>17,44</sub>: 67,5°; Kp<sub>21,44</sub>: 72,0°; Kp<sub>23,06</sub>: 77,2°; Kp<sub>23,42</sub>: 80°; Kp<sub>44,02</sub>: 85°; Kp<sub>700</sub>: 167° (KAHLBAUM, *B.* 16, 2481). Kp: 165° (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 94, 322). Kp: 168–169° (PERKIN, *J.* 1875, 520). Kp<sub>700,1</sub>: 169° (THORPE, JONES, *Soc.* 63, 286). D<sub>20</sub><sup>2</sup>: 1,0336 (THORPE, JONES, *Soc.* 63, 286). D<sub>15</sub><sup>2</sup>: 1,0169 (PERKIN, *J.* 1875, 520). Ausdehnung: THORPE, JONES, *Soc.* 63, 286. Brechungsvermögen: ANDERLINI, *G.* 25 II, 132. Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. (A)* 185, 517. Verbrennungswärme des flüssigen Propionsäureanhydrids: 747,064 Cal. (LUGNIN, *J.* 1885, 192). — Propionsäureanhydrid wird durch Überleiten bei 200–220° über fein verteiltes Nickel in Propionsäure, Kohlenoxyd, Äthylen und sehr geringe Mengen von Diäthylketon und Propionaldehyd zerlegt; ein Teil des Äthylens zerfällt in Kohlenstoff und Wasserstoff (MAILHE, *Bl.* [4] 5, 817). Verhält sich beim Überleiten über erhitzten Zinkstaub, fein verteiltes Cadmium, Kupfer und Eisen wie Essigsäureanhydrid (S. 167) (MAILHE, *Bl.* [4] 5, 815). Liefert mit Bromessigsäureester in Äther bei Einw. von Zink Dipropionylessigsäureester (LUNIAK, *B.* 42, 4809).

**Dipropionylperoxyd, Propionylperoxyd**  $C_6H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Propionsäureanhydrid und Bariumsuperoxyd analog dem Acetylperoxyd (s. S. 170) (CLOVER, RICHMOND, *Am.* **29**, 191). — Flüssig, wird bei  $-20^\circ$  nicht fest. Mischbar mit allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die gesättigte wäßr. Lösung enthält 15,9 g im Liter. — Zersetzt sich bei  $80^\circ$  unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoffen und Hinterlassung eines in Sodalösung löslichen Gummis. Explodiert bei schnellem Erhitzen auf hohe Temperatur. Wird durch Wasser zerlegt in Propionsäure und Propionpersäure.

**Verbindung**  $C_6H_{10}O_4S_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O)_2S_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz der Propionsäure in ätherischer Suspension mit Schwefelchlorür  $S_2Cl_2$  (FRANCESCONI, CIALDEA, *G.* **34** I, 442). — Gelbliches dickes Öl. — Zersetzt sich nach einigen Tagen in Schwefeldioxyd, Schwefel und Propionsäureanhydrid.

**Salpetrigsäure-propionsäure-anhydrid, Propionylnitrit**  $C_3H_5O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot NO$ . *B.* Aus Nitrosylchlorid und Silberpropionat (FRANCESCONI, CIALDEA, *G.* **34** I, 442). — Goldgelbe Flüssigkeit. Kp: gegen  $60^\circ$ . — Zersetzt sich leicht in  $N_2O_3$  und Propionsäureanhydrid.

**Dipropionylorthosalpetersäure**  $C_6H_{13}O_5N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O)_2N(OH)_3$ . *B.* Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,52) auf Propionsäure (PICTET, GENEQUAND, *B.* **35**, 2528; PICTET, D. R. P. 137100; *C.* **1902** II, 1438). — Kp<sub>731</sub>:  $140-141^\circ$ ; Kp<sub>17</sub>:  $53-54^\circ$ ; D<sub>16</sub>: 1,114 (P., G.).

**Propanoylfluorid, Propionylfluorid**  $C_3H_5OF = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COF$ . *B.* Aus 125 g Zinkfluorid und 150 g Propionylchlorid (MESLANS, GIRARDET, *Bl.* [3] **15**, 877). Aus Fluornatrium, Flußsäure, Propionsäureanhydrid und Schwefelsäure (COLSON, *Bl.* [3] **17**, 59). Durch Einw. von wasserfreier Flußsäure auf Propionsäureanhydrid (COLSON, *A. ch.* [7] **12**, 256). — Flüssigkeit. Kp:  $44^\circ$  (M., G.); Kp<sub>765</sub>:  $43,5^\circ$  (C.). D<sub>16</sub>: 0,972 (M., G.); D<sub>10</sub>: 0,974 (C.).

**Propanoylchlorid, Propionylchlorid**  $C_3H_5OCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COCl$ . *B.* Durch Einw. von Phosphortrichlorid auf Propionsäure (LINNEMANN, *A.* **148**, 256; ASCHAN, *B.* **31**, 2346; MICHAEL, *B.* **34**, 4047). Beim Sättigen eines Gemisches äquivalenter Mengen von Propionsäure und Acetonitril mit Chlorwasserstoff bei  $0^\circ$  (COLSON, *C. r.* **121**, 1155). — Kp:  $80^\circ$  (SESTINI, *Bl.* [2] **11**, 470); Kp<sub>723,7</sub>:  $77,8-78,3^\circ$  (BRÜHL, *A.* **203**, 15). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0646 (BRÜHL); D<sub>4</sub><sup>vac</sup>: 1,0508; D<sub>4</sub><sup>vac</sup>: 1,0825 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 222). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,40264; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,40507; n<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,41541 (BRÜHL). Innere Reibung: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 222. — Propionylchlorid liefert bei der Chlorierung in Tetrachlorkohlenstofflösung unter Belichtung ein Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorpropionylchlorid, letzteres in überwiegender Menge (MICHAEL, *B.* **34**, 4048). Beim Behandeln mit Natrium in ätherischer Lösung entsteht das Dipropionat des Hexen-(3)-diols-(3,4) (S. **242**) [vgl. ANDERLINI, *G.* **25** II, 48; BASSE, KLINGER, *B.* **31**, 1217]. Beim Erwärmen mit Eisenchlorid entsteht unter Entwicklung von HCl ein Produkt, aus welchem durch Zersetzung mit Alkohol Propionylpropionsäureester, durch Zersetzung mit Wasser Diäthylketon unter Entwicklung von Kohlendioxyd hervorgeht (HAMONET, *Bl.* [2] **50**, 355; [3] **2**, 335; vgl. auch WEDEKIND, *A.* **323**, 254). Bei der Einw. von Tripropylamin auf Propionylchlorid  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C \cdot CH_3$  in Ligroin-Lösung entsteht Dimethyläthylpyronon  $OC-O-C \cdot C_2H_5$  neben einem dicken

gelben Öl (WEDEKIND, *A.* **323**, 250; WEDEKIND, HAEUSSERMANN, *B.* **41**, 2300). — Verbindung mit Antimonpentachlorid  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot COCl + SbCl_5$ . *B.* Beim Aufbewahren der aus Propionsäure und Antimonpentachlorid in Chloroform entstehenden Doppelverbindung (Nadeln) (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* **35**, 1117). Durchsichtige hygroskopische Tafeln.

**Propanoylbromid, Propionylbromid**  $C_3H_5OBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COBr$ . Kp:  $96-98^\circ$  (SESTINI, *Bl.* [2] **11**, 468),  $104-106^\circ$  (KÄSCHIRSKY, *Zh.* **13**, 81),  $103,5-104^\circ$  (korr.) (LOBBY DE BRUYN, *R.* **3**, 389). Spez. Gew.: 1,465 bei  $14^\circ$  (S.), 1,52 bei  $9,5^\circ$  (L. DE B.).

**Propanoyljodid, Propionyljodid**  $C_3H_5OI = CH_3 \cdot CH_2 \cdot COI$ . Kp:  $127-128^\circ$  (SESTINI, *Bl.* [2] **11**, 469).

**Propanamid, Propionsäureamid, Propionamid**  $C_3H_7ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Propionsäureäthylester und Ammoniak (SESTINI, *Z.* **1871**, 34). Durch Oxydation von Propionitril mit Wasserstoffsuperoxyd in schwach alkalischer Lösung bei  $32^\circ$  (DEINEBT, *J. pr.* [2] **53**, 431). Beim Erhitzen von Propionsäure mit Rhodan ammonium (SCHULZE, *J. pr.* [2] **27**, 517). — *Darst.* Durch Erhitzen von Ammoniumpropionat auf  $230^\circ$  unter



Druck (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 981). Durch Eintropfenlassen von rohem, aus Propionsäure und Phosphortrichlorid gewonnenem Propionylchlorid in 35%iges, stark gekühltes wäbr. Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2347). — Rhombische Tafelchen (aus Benzol) (KAHRS, *Z. Kr.* 40, 478). *F.*: 79°; *Kp.*: 213° (J. SCHULZE, *J. pr.* [2] 27, 517). *D.*: 1,0335 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). *D.*: 1,042 (KAHRS, *Z. Kr.* 40, 478). *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9565 (EIJEMAN, *R.* 12, 172). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (SESTINI, *Z.* 1871, 34). Viscosität der wäbr. und alkoholischen Lösung: FAWSITT, *Soc.* 93, 1005. *n*<sub>D</sub>: 1,42667; *n*<sub>F</sub>: 1,43574 (EIJEMAN, *R.* 12, 172). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 435,6 Cal. (BERTHELOT, *Fogh, Bl.* [3] 4, 229), 439,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 52, 60). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 335. — Liefert bei der Einw. von Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 230° oder in Gegenwart von Kupfer bei 260–280° ein Gemisch von Propyl- und Dipropylamin (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] 16, 107). Die Hydrolyse durch Alkali verläuft bimolekular (CROCKER, LOWE, *Soc.* 91, 952). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Säuren: CROCKER, *Soc.* 91, 593. —  $NaC_2H_3ON$ . *B.* Aus Natriumamid und Propionamid (TITHERLEY, *Soc.* 71, 467). Weißes Pulver. Leicht löslich in Alkohol. —  $Hg(C_2H_3ON)_2$ . Quadratische Tafeln (SESTINI, *Z.* 1871, 35). Wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. —  $2C_2H_3ON + HCl$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Propionamid (SE, *Z.* 1871, 35). Nadeln. —  $C_2H_3ON + HCl$ . *B.* Aus Propionitril in Essigsäure oder Aceton beim Sättigen mit HCl unter Kühlung (COLSON, *C. r.* 121, 1155; HENLE, SCHUPP, *B.* 38, 1370). —  $C_2H_3ON + HBr$ . *B.* Durch Lösen von Propionamid in 1 Vol. Alkohol + 2 Vol. Äther und Einleiten von HBr unter Eiskühlung (WERNER, *B.* 38, 155). Weiße Nadeln.

**N-Oxymethyl-propionamid, N-Methylol-propionamid**  $C_4H_7O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Man erwärmt eine Lösung von 2 g Barythydrat in 21,98 ccm Formaldehyd von 37,4% mit 20 g Propionamid, fällt das  $Ba(OH)_2$  durch Kohlensäure und dampft die filtrierte Flüssigkeit im Vakuum ein (EINHORN, HAMBURGER, *A.* 361, 122). — Farblose Prismen (aus Essigester). *F.*: 64°. Hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol. — Spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab. Geht in alkalischer Lösung allmählich in N-Methylol-methylenbispropionamid  $C_2H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot C_2H_5$ , in salzsaurer Lösung in Methylenbispropionamid über.

**Methylen-bis-propionamid**  $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man trägt in eine Lösung von Methylolpropionamid die äquivalente Menge Propionamid ein, macht schwach salzsauer und erwärmt auf 40–50° (EINHORN, HAMBURGER, *A.* 361, 123). Aus Methylolpropionamid mittels verdünnter Salzsäure (E., H.). Aus Propionamid und Formaldehyd in saurer Lösung (E., H.). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). *F.*: 201°. Unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol.

**N-Oxymethyl-methylen-bis-propionamid, N-Methylol-methylen-bis-propionamid**  $C_8H_{15}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2 g Methylolpropionamid und 0,5 g Pottasche in Wasser beim Erwärmen (EINHORN, HAMBURGER, *A.* 361, 122). — Rhomben (aus Äther). *F.*: 76–77°. Löslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Spaltet erst nach längerem Kochen in wäbr. Lösung Formaldehyd ab.

**N-Formyl-propionamid, Propionylaminoformaldehyd**  $C_4H_7O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CHO$ . *B.* Aus N-Methylol-propionamid in Wasser beim Schütteln mit Benzol und schwefelsaurer Natriumdichromatlösung (EINHORN, HAMBURGER, *A.* 361, 124). — Prismatische Nadeln (aus Benzol). *F.*: 65°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

**Acetylpropionamid**  $C_5H_9O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Propionitril und Eisessig bei 250° (COLBY, DODGE, *Am.* 13, 4). Aus Propionamidin und Essigsäureanhydrid (PINNER, *Imidoäther*, *S.* 118). — *F.*: 86° (C., D.), 81–82° (P.). *Kp.*: 230–240° (P.).

**Dipropionamid**  $C_8H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Propionamid im HCl-Strom (OTTO, TRÖGER, *B.* 23, 760). Aus Propionitril mit Propionsäure bei 200° (O., TR.). Beim Eintragen von  $AlCl_3$  in ein Gemisch aus Propionylchlorid und Propionitril und Behandeln des Produktes mit Wasser (OTTO, TRÖGER, *B.* 22, 1455). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 153–154°. *Kp.*: 210–220°. Sublimiert schon bei 100°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

**N-Brom-propionamid, Propionbromamid**  $C_3H_5ONBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NHBr$ . *B.* Man versetzt ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Propionamid und 1 Mol.-Gew. Brom mit Natronlauge bis zum Gelbwerden der Flüssigkeit und schüttelt dann mit Äther aus (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 753). — Flache Nadeln. *F.*: 80°. — Wird von Alkalien in Kohlendioxyd, Bromwasserstoff und Äthylamin gespalten. —  $NaC_2H_3ONBr$ . *B.* Man versetzt eine abgekühlte alkoholische Natrium-Lösung mit einer Lösung von Propionbromamid in Chloroform und fällt dann mit Äther (MAUGUIN, *C. r.* 149, 790). Weißes Pulver, nur bei niedriger Temperatur beständig; zersetzt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur, häufig unter Explosion. Zersetzt sich in Gegenwart von Äther spontan in NaBr und Äthylisocyanat  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot N : CO$ . —  $NaC_2H_3ONBr + Br_2$ . *B.* Man versetzt ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Propionamid und

2 Mol.-Gew. Brom in der Kälte mit 2 Mol.-Gew. Ätznatron (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 754). Gelbe Blätter. Wird von Wasser sofort zerlegt unter Bildung von Propiondibromamid.

**N-Dibrom-propionamid, Propiondibromamid**  $C_3H_5ONBr_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NBr_2$ . *B.* Aus der Verbindung  $NaC_3H_5ONBr + Br_2$  durch Einw. von Wasser (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 754). — Rötliche Nadeln. Schmilzt gegen  $100^\circ$ .

**Propionsäureamidbromid,  $\alpha\alpha$ -Dibrom-propylamin**  $C_3H_7NBr_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot NH_2$ . *B.* Durch Einw. von trockenem Bromwasserstoff auf Propionitril (ENGLER, *A.* 149, 307). — *F.*:  $50-55^\circ$ .

**Propionsäureamidjodid,  $\alpha\alpha$ -Dijod-propylamin**  $C_3H_7NI_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CI_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus Propionitril und stark gekühlter konz. Jodwasserstoffsäure (BILTZ, *B.* 25, 2542). — Blättchen.

**Propioniminoäthyläther**  $C_5H_{11}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : NH$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Propionitril, Alkohol und Chlorwasserstoff unter Kühlung (PINNER, *B.* 16, 1654; REITTER, HESS, *B.* 40, 3022). —  $D_4^{20}$ : 0,8707 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 388).  $n_D^{20}$ : 1,40806;  $n_D^{25}$ : 1,41028;  $n_D^{30}$ : 1,42025 (BRÜHL). — Liefert in ätherischer Lösung mit Schwefelwasserstoff Thiopropionsäureäthylester (MATSUI, *C.* 1909 II, 423). Bei der Einw. von Alkohol auf das Hydrochlorid bildet sich Orthopropionsäuretriäthylester (R., *H.*, *B.* 40, 3021). — Hydrochlorid  $C_5H_{11}ON + HCl$ . Prismen, die sich bei  $92^\circ$  unter Aufschäumen zersetzen (PINNER, *B.* 16, 1654).

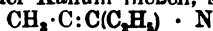
**Propionsäureimidechlorid**  $C_5H_9NCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CCl : NH$ . *B.* Bei zweimonatigem Stehen von mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigtem Propionitril (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 183; *A.* 142, 289; MICHAEL, WING, *Am.* 7, 72). — Krystalle. *F.*:  $121^\circ$ . Kann aus siedendem Wasser umkrystallisiert werden.

**Propannitril, Propionitril, Äthylecyanid**  $C_3H_5N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Zinkdiäthyl absorbiert direkt Dicyan unter Bildung von Propionitril:  $Zn(C_2H_5)_2 + 2(CN)_2 = 2C_2H_5 \cdot CN + Zn(CN)_2$  (FRANKLAND, GRAHAM, *Soc.* 37, 740). Aus Zinkdiäthyl und Chlorcyan (GAL, *Z.* 1868, 252). Beim Erhitzen von Äthylchlorid, in dem dreifachen Gewicht Alkohol ( $85\%$ ) gelöst, mit Cyankalium auf  $100-105^\circ$  (ROSSI, *A.* 159, 79). Beim Erhitzen von Äthyljodid mit reinem Cyankalium auf  $180^\circ$  (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 181; vgl. AUGER, *C. r.* 145, 1289). Bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Barium mit Cyankalium (PELOUZE, *A.* 10, 249; vgl. GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 191; HOMFRAY, *Soc.* 87, 1438). Durch Schütteln von Diäthylsulfat oder Kaliumäthylsulfat mit Cyankalium in wäbr. Lösung (WALDEN, *B.* 40, 3216; AUGER, *C. r.* 145, 1288). Beim Erhitzen von Äthylisocyanid auf  $240^\circ$  (NEF, *A.* 280, 296). Aus Propionsäureamid und Phosphorsäureanhydrid (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* 64, 334). — *Darst.* Man vermischt eine konz. wäbr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Cyankalium mit 1 Mol.-Gew. Diäthylsulfat und destilliert aus dem Wasserbade (WALDEN, *B.* 40, 3216; AUGER, *C. r.* 145, 1288). Man destilliert 495 g Kaliumäthylsulfat, 250 g Cyankalium und 500 g Wasser bei  $115-120^\circ$  (AUGER, *C. r.* 145, 1289). — *Reinigung.* Man unterwirft das rohe Propionitril der fraktionierten Destillation, wobei die bei  $75-85^\circ$  und bei  $85^\circ$  bis  $92^\circ$  übergehenden Fraktionen aufgefangen werden. Bei  $92^\circ$  unterbricht man die Destillation; man versetzt den Destillationsrückstand mit Phosphorpentoxyd, läßt  $\frac{1}{2}$  Tag stehen und destilliert dann aus einem Chlorcalciumbade; die übergehende Flüssigkeit ist fast reines Propionitril. Man rektifiziert sie, wobei von  $96-98^\circ$  reines Propionitril übergeht. Die Fraktion  $75-85^\circ$  der ersten Destillation behandelt man mit einer konz. Chlorcalcium-Lösung; die hierbei ungelöst bleibende Schicht trocknet man mit festem Chlorcalcium; darauf destilliert man sie und vereinigt sie mit der Fraktion  $85-92^\circ$ . Dieses Gemisch unterwirft man von neuem der fraktionierten Destillation; was unterhalb  $92^\circ$  übergeht, gibt man zu neuem Rohprodukt, während der Destillationsrückstand, wie oben angegeben, mit  $P_2O_5$  behandelt, eine weitere Menge reinen Propionitrils liefert (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] 1, 171).

Ätherisch riechende Flüssigkeit. *F.*:  $-103,5^\circ$  (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 233). —  $Kp_{723}$ :  $95,0-95,2^\circ$  (GUYE, MALLET, *C.* 1902 I, 1314).  $Kp_{730,7}$ :  $96,02^\circ$  (TER GAZARIAN, *C.* 1906 II, 105).  $Kp_{757,1}$ :  $97-97,2^\circ$  (SCHIFF, *B.* 19, 567).  $Kp_{760}$ :  $98^\circ$  (VESPIGNANI, *G.* 33 I, 77).  $Kp$ :  $97,08^\circ$  (korr.) (THORPE, *Soc.* 37, 205). —  $D_4^0$ : 0,7998 (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 182).  $D_4^0$ : 0,80101;  $D_4^{20}$ : 0,79375 (THORPE, *Soc.* 37, 205).  $D_4^{20}$ : 0,8023 (WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 225).  $D_4^{25}$ : 0,7872 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 214).  $D_4^{30}$ : 0,7862 (GLADSTONE, *Soc.* 45, 246).  $D_4^{30}$ : 0,7799 (TER GAZARIAN, *C.* 1906 II, 105).  $D_4^{35}$ : 0,7835 (EIJKMAN, *C.* 1907 II, 1210).  $D_4^{40}$ : 0,7801 (GUYE, MALLET, *C.* 1902 I, 1314).  $D_4^{45}$ : 0,7831 (VESPIGNANI, *G.* 33 I, 77).  $D_4^{50}$ : 0,7816 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293).  $D_4^{55}$ : 0,7770 (W., *Ph. Ch.* 65, 137).  $D_4^{60}$ : 0,7015 (R. SCHIFF, *B.* 19, 567). Dichten des flüssigen Propionitrils und des gesättigten Dampfes bis zum kritischen Punkt: TER GAZARIAN, *C.* 1906 II, 105. Ausdehnung: THORPE, *Soc.* 37, 205. — In Wasser ziemlich leicht löslich und daraus durch Chlorcalcium abscheidbar (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 300). Gegenseitige

Löslichkeit von Propionitril und Wasser: ROTHMUND, *Ph. Ch.* **26**, 453. Brechungsvermögen von Gemischen von Äthyleyanid und Alkohol: HOMFRAY, *Soc.* **87**, 1439. Lösungsvermögen des Propionitrils für verschiedene Salze: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 683. Ionisierungsvermögen des Propionitrils: DUTOIT, ASTON, *C. r.* **125**, 240; COFFETTI, *G.* **33** I, 65; W., *Ph. Ch.* **54**, 187. Molekulare Siedepunkterhöhung: 22,6 (BECKMANN, FUCHS, GERNHARDT, *Ph. Ch.* **18**, 511), 18,7 (W., *Ph. Ch.* **55**, 294). —  $n_D^{20}$ : 1,36711;  $n_D^{25}$ : 1,36888;  $n_D^{30}$ : 1,37679 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214);  $n_D^{20}$ : 1,3681 (GLADSTONE, *Soc.* **45**, 246);  $n_D^{25}$ : 1,36453 (ELJKMAN, *C.* **1907** II, 1210);  $n_D^{20}$ : 1,3659 (GLADSTONE, *Soc.* **59**, 293);  $n_D^{25}$ : 1,3640 (GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1314). Molekularrefraktion und -Dispersion: GL., *Soc.* **59**, 296; B., *Ph. Ch.* **16**, 214; COSTA, *J.* **1891**, 336; E., *R.* **12**, 172; *C.* **1907** II, 1210. — Oberflächenspannung und Binnendruck: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* **130**, 328; RENARD, GUYE, *C.* **1907** I, 1478; WALDEN, *Ph. Ch.* **66**, 395. Zähigkeit: GUYE, MALLET, *C.* **1902** I, 1314; W., *Ph. Ch.* **55**, 225. — Verdampfungswärme: LUGININ, *C.* **1900** I, 451. Molekulare Verbrennungswärme für dampfförmiges Propionitril bei konstantem Druck: 471,45 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* **52**, 343), für flüssiges Propionitril bei konstantem Volum: 446,7 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 112), 458,5 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **148**, 1604). Spezifische Wärme: LUGININ, *C.* **1900** I, 451; WALDEN, *Ph. Ch.* **58**, 489. Kritische Konstanten: GUYE, MALLET, *C. r.* **134**, 170; *C.* **1902** I, 1314; VESPIGNANI, *G.* **33** I, 77; TER GAZARIAN, *C.* **1906** II, 105. — Dielektrizitätskonstante: SCHMIDT, *C.* **1901** I, 1135; WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 177. Elektrisches Leitvermögen: W., *Ph. Ch.* **46**, 152, 177. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 323.

Propionitril liefert bei der Reduktion durch überschüssigen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200° ein Gemisch von Ammoniak, Propyl-, Dipropyl- und Tripropylamin, in dem das Dipropylamin vorherrscht (SABATIER, SENDEBENS, *C. r.* **140**, 484). Propionitril liefert in neutraler Lösung mit dem Magnesium-Kupfer-Paar oder mit DEVARDAScher Legierung Propionaldehyd, Äthylamin, Methyläthylamin, Methylpropylamin und Ammoniak (BRUNNER, RAPIN, *C.* **1908** II, 677). — Bei der Einw. von Natrium auf Propionitril in absolutem Äther entsteht das Natriumsalz des „Dipropionitrils“  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C:(NNa) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$  (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **38**, 336; **39**, 190; **45**, 63; HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] **1**, 170, 548; BOUVEAULT, *C. r.* **111**, 531; *Bl.* [3] **4**, 635). Läßt man Propionitril zu metallischem Natrium oder Kalium fließen, so treten drei Nitrilmoleküle zusammen unter Bildung von



Kyanäthin  $C:(NH) \cdot NH \cdot \overset{C}{\underset{C_2H_5}{\parallel}} \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3565) neben Natriumcyanid und anderen

Nebenprodukten (FRANKLAND, KOLBE, *A.* **65**, 269; E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **22**, 262; **37**, 411; **39**, 262; *C.* **1906** I, 941); diese Reaktion verläuft glatter, wenn man statt metallischen Natriums Natriumamid einwirken läßt (E. v. M., *C.* **1906** I, 941). Auch bei der Einw. von Natriumalkoholaten auf Propionitril bildet sich Kyanäthin (SCHWARZE, *J. pr.* [2] **42**, 2). — Chlor erzeugt  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-propionitril (OTTO, *A.* **116**, 196; **132**, 181; BECKURTS, OTTO, *B.* **9**, 1593; **10**, 2040). Brom gibt bei 100°  $\alpha$ -Brom-propionsäureimidbromid  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot Br \cdot C:(NH)Br$  (ENGLER, *A.* **142**, 65). Läßt man Propionitril, das mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, zwei Monate stehen, so bildet sich Propionsäureimidchlorid  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CCl:NH$  (GAUTIER, *A.* **142**, 289; *A. ch.* [4] **17**, 183; MICHAEL, WING, *Am.* **7**, 72). Bei -10° bis -20° scheint Propionitril 2 Mol. Chlorwasserstoff anzulagern (SCHWARZE, *J. pr.* [2] **42**, 8). Chlorwasserstoff, in ein abgekühltes Gemisch aus Propionitril und Eisessig geleitet, wirkt nach der Gleichung:  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C:N + CH_3 \cdot CO_2H + HCl = CH_3 \cdot COCl + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (COLSON, *Bl.* [3] **17**, 57). Nach GAUTIER (*C. r.* **67**, 1258) entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Propionitril mit 1 Mol.-Gew. Eisessig auf 200° „Diacetopropiondium“  $C_5H_{14}O_2N_2$  (s. S. 247). Wendet man überschüssigen Eisessig an, so entsteht „Triacetodiamid“  $C_6H_{12}O_3N_2$  (S. 181) (GAUTIER, *C. r.* **67**, 1257). COLBY, DODGE (*Am.* **13**, 4) erhielten bei 7-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Propionitril mit 1 Mol.-Gew. Eisessig und einigen Tropfen Essigsäureanhydrid auf 250° Acetopropionamid  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . — Durch Eintragen von Natrium in ein Gemisch von Propionitril, Chlorameisensäureester und Äther entsteht  $\alpha$ -Cyanpropionsäureester (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **38**, 342). — Salzsäures Propionitril liefert mit Anilin salzsaures Propionphenylaminid  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C:(NH) \cdot NH \cdot C_6H_5 + HCl$  (MICHAEL, WING, *Am.* **7**, 72). — Das Propionitril ist ein ebenso heftiges Gift wie Blausäure (PELOUZE, *A.* **10**, 249).  $C_3H_5N + BCl_3$ . Prismen (GAUTIER, *A. ch.* [4] **17**, 187). —  $2C_3H_5N + AlCl_3$ . B. Aus Propionitril und  $AlCl_3$  (PERRIER, *Bl.* [3] **13**, 1032). Tafeln. F: 58–60°. —  $C_3H_5N + AlCl_3$ . B. Aus Propionitril und  $AlCl_3$  in Gegenwart von  $CS_2$  (PERRIER). Krystallpulver. F: 70° bis 80°. —  $C_3H_5N + 2AlCl_3$ . B. Aus  $2C_3H_5N + AlCl_3$  oder aus  $C_3H_5N + AlCl_3$  durch Destillation bei 360° (PERRIER). F: 95°. —  $2C_3H_5N + TiCl_4$  (HENKE, *A.* **106**, 287). —  $2C_3H_5N + SnCl_4$  (HENKE). —  $C_3H_5N + SbCl_5$  (HENKE).

„Ferrocyanäthyl“ („Tetraäthyl-ferrocyanid“)  $C_{14}H_{20}FeN_6 = (C_2H_5)_4Fe(CN)_4 = (C_2H_5 \cdot CN)_4 + Fe(CN)_2$  (?). Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt (BUCHBÖCK, *Ph. Ch.* **23**, 157). B. Aus  $Ag_4Fe(CN)_6$  und  $C_2H_5I$  (FREUND, *B.* **21**, 935). Scheidet sich aus Chloroform in chloroformhaltigen Krystallen aus, die an der Luft rasch verwittern. Leicht löslich in

Wasser, Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ . Unlöslich in Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Zersetzt sich bei  $212-214^\circ$  unter Bildung von Äthylisocyanid (F.). Die wäbr. Lösung gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine tief violette Färbung (F.). — Über Verbindungen von Propionitril mit Ferricyanwasserstoff und mit Kobaltcyanwasserstoff vgl. BAeyer, VILLIGER, *B.* **34**, 3617. „Diacetopropiondiamid“  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  (?). *B.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Propionitril und Essigsäure auf  $200^\circ$  (GAUTIER, *Z.* **1889**, 127; *A.* **150**, 187; vgl. indessen COLBY, DODGE, *Am.* **13**, 41). — Krystalle. F:  $68^\circ$ ; Kp:  $220^\circ$ . — Zerfällt durch Kalilauge in Essigsäure, Propionsäure und  $\text{NH}_3$ .

**Propanamidin, Propionamidin**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{NH}_2$ . Aus salzsaurem Propioniminäthyläther oder salzsaurem Propioniminoisobutyläther und alkoholischem Ammoniak (PINNER, KLEIN, *B.* **11**, 1484; PINNER, *B.* **16**, 1654; **17**, 178; PINNER, *Imidoäther*, S. 115). — Das salzsaure Salz  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2 + \text{HCl}$  bildet sehr zerfließliche, lange Prismen. F:  $129^\circ$  (P., *B.* **17**, 178). Leicht löslich in Alkohol. Konz. Kalilauge scheidet daraus ein Öl ab: wahrscheinlich freies Propionamidin (P., K.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Base  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{N} - \text{C} \cdot \text{CH}_3$  (?) (Syst. No. 3565) (P., *B.* **16**, 1662; **17**, 171).

Bei 2-tägigem Stehen mit Propionylpropionsäureester und Kali entsteht Methyl-diäthoxyypyrimidin  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} = \text{N} - \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 3565) (E. v. MEYER, *J. pr.* [**2**] **39**, 263). —  $2 \text{C}_3\text{H}_9\text{N}_2 + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Gelbrote Krystalle. Schmilzt unter langsamer Zersetzung bei  $199-200^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (P., *B.* **17**, 178). —  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_2 + \text{HNO}_2$ . F:  $116^\circ$  (LOSSEN, *A.* **265**, 167). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Propionhydroxamsäure** bzw. **Propionhydroximsäure**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$  bzw.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{OH}$ . *B.* Beim Kochen von 2 Mol.-Gew. Propionsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin-Hydrochlorid (MIOLATI, *B.* **25**, 700). Aus Propionamid und Hydroxylamin-Hydrochlorid, besonders beim Erwärmen (FRANCESCONI, BASTIANINI, *G.* **34** I, 432). — Große Prismen (aus Alkohol). F:  $85^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol (M.).

**Propanamidoxim, Propenylamidoxim**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Aus Propionitril und Hydroxylamin (NORDMANN, *B.* **17**, 2756). —  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}_2 + \text{HCl}$ .

**Propylnitrosäure**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NO}_2$ . *B.* Aus 1-Nitro-propanalamin, Kaliumnitrit und Schwefelsäure (V. MEYER, *A.* **175**, 114). Aus salzsaurem Hydroxylamin und 1.1-Dibrom-1-nitro-propan (V. MEYER, LECCO, *B.* **9**, 395). Aus Ketoamylpseudonitrol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (Bd. I, S. 678) durch 10%ige Kalilauge (PONZIO, *J. pr.* [**2**] **59**, 496). Aus  $\alpha$ -Isonitroso-buttersäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  durch Stickstofftetroxyd (PONZIO, *G.* **33** I, 511). — Prismen (aus Äther). F:  $60^\circ$  (V. M.),  $66^\circ$  (P.). In Wasser, Alkohol und Äther sehr löslich (V. M.). Leitfähigkeit in Pyridin-Lösung: HANTSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 232. Schmeckt süß, beißend (V. M.). — Bildet mit Alkalien eine rote Lösung (V. M.). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Propionsäure und Stickoxydul (V. M.). Starke Säure, doch sind die Salze sehr unbeständig (V. M.).

**1.1-Dinitro-propan**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$  bzw.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{NO}_2\text{H}$  s. Bd. I, S. 117.

**Propionsäurehydrazid, Propionylhydrazin**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Aus siedendem Hydrazinhydrat und Propionsäureäthylester (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [**2**] **64**, 404). Durch mehrtägiges Kochen von (öligem) propionsaurem Hydrazin (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **35**, 3240). — Zerfließliche krystallinische Masse. F:  $40^\circ$ ; Kp:  $130^\circ$  (C., H.). In Wasser sehr leicht löslich, in trockenem Äther schwer löslich. —  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}_2 + \text{HCl}$ . Weiße Krystalle. F:  $150^\circ$ . In Alkohol und Wasser sehr leicht löslich (C., H.).

**Isopropyliden-propionylhydrazin**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ON}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus Propionylhydrazin durch warmes Aceton (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [**2**] **64**, 406). — Anisotrope Prismen. F:  $101^\circ$ . In Alkohol sehr leicht löslich.

**Symm. Dipropionylhydrazin**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus Propionylhydrazin durch alkoh. Jodlösung in geringer Ausbeute (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [**2**] **64**, 406). Nebenprodukt bei der Darstellung des Propionylhydrazins aus Propionsäureäthylester und Hydrazinhydrat (C., H.). Aus Hydrazinhydrat oder aus Propionyl-

hydrazin durch siedendes Propionsäureanhydrid (C. H.). — Anisotrope Täfelchen (aus Aceton).  $F$ :  $136^\circ$ ;  $Kp_{76}$ :  $215-217^\circ$ . In Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther schwer löslich. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung erst in der Wärme. Gibt mit Fehlingscher Lösung ein Kupfersalz (C., H.). Beim Erhitzen mit Phosphorperoxyd oder mit Propionsäureanhydrid entsteht Diäthylfurodiazol  $C_2H_5 \cdot C \equiv O - C \equiv C_2H_5$  (Syst. No. 4488), beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid im Vakuum Diäthylthiodiazol (STOLLÉ, HILLE, *J. pr.* [2] 69, 481).

**Propylazaurölsäure**  $C_6H_{12}O_2N_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NO) : N \cdot NH \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. WIELAND, A. 353, 69. — B. Beim Behandeln einer wäbr. Propylnitrolsäure-Lösung mit Natriumamalgam (V. MEYER, CONSTAM, A. 214, 333). — Rote, durchsichtige, mikroskopische Krystalle. Schmilzt bei  $127,5^\circ$  zu einer farblosen Flüssigkeit. In Alkohol und Äther bedeutend leichter löslich als Äthylazaurölsäure.

**Propionsäureazid, Propionylazid**  $C_3H_5ON_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ . B. Aus salzsaurem Propionylhydrazin und Natriumnitrit in wäbr.-ätherischer Flüssigkeit (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] 64, 408). — Stechend riechende Flüssigkeit. Mit Ätherdämpfen leicht flüchtig. Zersetzlich. — Liefert in ätherischer Lösung mit siedendem absolutem Alkohol Äthylurethan, mit 50%igem Alkohol symm. Diäthylharnstoff. — Verursacht beim Einatmen heftige Kopfschmerzen.

### Substitutionsprodukte der Propionsäure.

#### a) Halogen-Derivate.

**2-Chlor-propansäuren-(1),  $\alpha$ -Chlor-propionsäuren**  $C_3H_5O_2Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ .

a) **d- $\alpha$ -Chlor-propionsäure**  $C_3H_5O_2Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . B. Eine Lösung von d- $\alpha$ -Chlor-propionsäure entsteht durch Verseifung ihres Äthylesters mit  $Ba(OH)_2$  (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* 69, 838). — Die Lösung ist rechtsdrehend. — Beim Erhitzen der Lösung mit Silberoxyd entsteht l-Milchsäure.

**Methylester**  $C_4H_7O_2Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus d-Chlorpropionsäurechlorid und Methylalkohol (WALDEN, B. 28, 1293). —  $Kp_{760}$ :  $132-134^\circ$  (korr.);  $D_{20}^{25}$ : 1,1520 (WALDEN, B. 28, 1293).  $Kp_{76}$ :  $49-50^\circ$ ;  $D_{20}^{20}$ : 1,1815;  $D_{20}^{70}$ : 1,1140 (WALKER, C. 1909 II, 2118).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+19,01^\circ$  (WALDEN, B. 28, 1293; vgl. WALKER, *Soc.* 67, 916, 919); zeigt schwache Autoracemisierung:  $[\alpha]_D$  sank in 4 Jahren von  $+19,01^\circ$  auf  $+18,84^\circ$  (WALDEN, B. 28, 1293; 31, 1419). Optisches Drehungsvermögen zwischen  $10^\circ$  und  $70^\circ$ : WALKER, C. 1909 II, 2118.

**Äthylester**  $C_5H_9O_2Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus d-Chlorpropionsäurechlorid und Alkohol (WALDEN, B. 28, 1294; WALKER, *Soc.* 67, 918). Aus dem Äthylester der d-Milchsäure und Phosphorperoxydchlorid in Chloroform (PURDIE, WILLIAMSON, *Soc.* 69, 829). —  $Kp_{760}$ :  $146-149^\circ$ ;  $D_{20}^{25}$ : 1,0888 (WALDEN).  $Kp_{760}$ :  $46,5-47^\circ$ ;  $D_{20}^{20}$ : 1,096 (WALKER, *Soc.* 67, 919).  $Kp_{76}$ :  $59,6^\circ$ ;  $D_{20}^{20}$ : 1,0890;  $D_{20}^{70}$ : 1,0300 (WALKER, C. 1909 II, 2118).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+19,88^\circ$  (WALKER, *Soc.* 67, 919). Optisches Drehungsvermögen zwischen  $10^\circ$  und  $70^\circ$ : WALKER, C. 1909 II, 2118.

**Propylester**  $C_6H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$ .  $Kp_{12}$ :  $57^\circ$ ;  $D_{20}^{25}$ : 1,065;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+11,0^\circ$  (WALKER, *Soc.* 67, 919).

**Isobutylester**  $C_7H_{13}O_2Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{760}$ :  $175-177^\circ$ ;  $D_{20}^{25}$ : 1,0312;  $n_D^{20}$ : 1,4247;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+5,21^\circ$  (WALDEN, *JK.* 30, 541; C. 1898 II, 918).

**Chlorid**  $C_3H_4OCl_2 = CH_3 \cdot CHCl \cdot COCl$ . B. Aus 10 g des Calciumsalzes der d-Milchsäure und 20 g  $PCl_5$  (WALDEN, B. 28, 1293; vgl. WALKER, *Soc.* 67, 918). Aus freier d-Milchsäure und  $PCl_5$  (WALKER). — Nicht rein isoliert.  $Kp$ :  $103-115^\circ$  (WALDEN).

b) **l- $\alpha$ -Chlor-propionsäure**  $C_3H_5O_2Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ .

**Methylester**  $C_4H_7O_2Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Man behandelt l-Milchsäure mit  $PCl_5$  und läßt auf das gebildete Chlorid Methylalkohol einwirken (WALKER, *Soc.* 67, 919). —  $Kp_{120}$ :  $78,5-80^\circ$ ;  $D_{20}^{25}$ : 1,158;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-26,83^\circ$ .

c) **dl- $\alpha$ -Chlor-propionsäure**  $C_3H_5O_2Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . B. Man stellt durch Destillation von milchsaurem Calcium mit  $PCl_5$  (WURTZ, A. 107, 194) oder durch Erwärmen von möglichst entwässelter Milchsäure mit  $PCl_5$  (BRÜHL, B. 9, 35)  $\alpha$ -Chlorpropionsäurechlorid her und behandelt das rohe Chlorid mit Wasser (ULRICH, A. 100, 269; BUCHANAN, A. 148, 170; MAZZARA, G. 12, 261; LOVEN, *J. pr.* [2] 29, 367). Man behandelt Milchsäurenitril (Acetaldehyd-cyanhydrin) mit  $PCl_5$  und verseift das entstandene  $\alpha$ -Chlor-propionitril durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (MICHAEL, B. 34, 4049). Das Chlorid entsteht durch Einleiten von Chlor in siedendes, mit etwas Jod versetztes Propionylchlorid (WOLFFENSTEIN,

ROLLE, *B.* 41, 735; vgl. MICHAEL, *B.* 34, 4035, 4047). Die Säure entsteht durch Oxydation von  $\beta$ -Propylenmonochlorhydrin  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  mit Salpetersäure (HENRY, *C.* 1903 II, 486). — Flüssigkeit. Kp:  $186^\circ$  (korr.) (BUCHANAN); Kp: ca.  $185^\circ$  (HENRY);  $\text{Kp}_{12}$ :  $83,5 - 84,5^\circ$  (korr.) (MICHAEL).  $D_4^{20}$ : 1,28 (BUCHANAN);  $D_4^{20}$ : 1,306 (HENRY). In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther (BUCHANAN). Elektrische Leitfähigkeit bei  $25^\circ$ :  $k = 1,465 \times 10^{-3}$  (LICHTY, *A.* 319, 380). — Wird von Zink und Salzsäure in Propionsäure übergeführt (ULRICH, *A.* 109, 271). Regeneriert mit Basen Milchsäure (ULRICH, *A.* 109, 269; WICHELHAUS, *A.* 143, 4). Geschwindigkeit der Esterbildung: LICHTY, *A.* 319, 371. —  $\text{AgC}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}$ . Prismen (ULRICH).

**Methylester**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäurechlorid und Methylalkohol (KAHLBAUM, *B.* 12, 343). — Kp:  $132,5^\circ$ ;  $D$ : 1,0750 (bezogen auf Wasser von  $+4^\circ$ ).

**Äthylester**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlor-propionsäurechlorid und Alkohol (WURTZ, *A.* 107, 195; ULRICH, *A.* 109, 268; BRÜHL, *B.* 9, 35). — Kp:  $146^\circ$  (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1592); Kp:  $147 - 148,5^\circ$  (korr.) (PERKIN, *Soc.* 65, 428);  $\text{Kp}_{760}$ :  $146 - 147^\circ$  (BRÜHL, *A.* 203, 24).  $D_4^{20}$ : 1,097 (WURTZ);  $D_4^{20}$ : 1,1064 (PERKIN);  $D_4^{20}$ : 1,0869 (BRÜHL, *A.* 203, 25);  $D_4^{20}$ : 1,0907;  $D_4^{20}$ : 1,0874 (PERKIN).  $n_D^{20}$ : 1,41623;  $n_D^{25}$ : 1,41850;  $n_D^{30}$ : 1,42805 (BRÜHL, *A.* 203, 25). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN. — Liefert bei der Einw. von alkoholhaltigem Natriumalkoholat Äthyläthermilchsäureäthylester (WURTZ, *A. ch.* [3] 59, 169); mit trockenem Natriumäthylat entstehen auch noch cis- und trans-Cyclobutandicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *A.* 208, 334; HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 73, 336).

**Ester des linksdrehenden Amylalkohols** (vgl. Bd. I, S. 385)  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .  $\text{Kp}_{760}$ :  $192 - 195^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 1,032;  $n_D^{20}$ : 1,4366 (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 290).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+3,97^\circ$  (korrigiert auf optisch reinen Ester durch Umrechnung) (GUYE, *Bl.* [3] 25, 549).

**Chlorid**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COCl}$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlor-propionsäure und  $\text{PCl}_3$  (HENRY, *C. r.* 100, 116). Weitere Bildungen s. o. bei  $\alpha$ -Chlor-propionsäure. —  $\text{Kp}_{760}$ :  $109 - 110^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 1,2394 (HENRY).

**Amid,  $\alpha$ -Chlor-propionamid**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ONCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Durch Schütteln von  $\alpha$ -Chlor-propionsäureäthylester mit konz. wäbr. Ammoniak (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1592). — Schuppchen.  $F$ :  $80^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**N-Chloracetyl- $\alpha$ -chlor-propionamid**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Molekulare Mengen  $\alpha$ -Chlor-propionitril und Chloressigsäure werden 20 Stunden im geschlossenen Rohr auf  $103^\circ$  erhitzt (BERGELL, FEIGL, *H.* 54, 282). — Nadelchen (aus Benzol + Petroläther).  $F$ :  $108^\circ$ . Leicht löslich in kaltem Alkohol, Methylalkohol, heißem Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Petroläther, Benzol, Toluol, Äther, Aceton, Wasser, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

**$\alpha$ -Chlor-propionitril**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{NCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CN}$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Chlor-propionamid mit Phosphorpentoxyd (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1592). Durch Einw. von Phosphor-pentachlorid auf Milchsäurenitril (Acetaldehydecyanhydrin) (HENRY, *C.* 1898 II, 22; MICHAEL, *B.* 34, 4049; BERGELL, FEIGL, *H.* 54, 281). — Die Augen zu Tränen reizende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{144}$ :  $73^\circ$  (M.); siedet unter geringer Zersetzung bei  $121 - 122^\circ$  (BECK., O.);  $\text{Kp}_{760}$ :  $122^\circ$  bis  $123^\circ$  (H.).  $D_4^{20}$ : 1,0792 (H.).

**3-Chlor-propionsäure-(1),  $\beta$ -Chlor-propionsäure**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Das Chlorid entsteht neben  $\alpha$ -Chlor-propionsäurechlorid bei der Chlorierung von Propionsäurechlorid in Kohlenstofftetrachlorid mit einer titrierten 6–10%igen Lösung von Chlor in  $\text{CCl}_4$  im Sonnenlicht unter Kühlung; man zersetzt das erhaltene Chlorid mit Wasser (MICHAEL, *B.* 34, 4047). Die Säure entsteht durch Einw. von Chlor auf  $\beta$ -Jod-propionsäure (v. RICHTER, *Z.* 1868, 451; DE BARR, *Am.* 22, 334; vgl. LICHTY, *A.* 319, 369). Bei mehrstündigem Erhitzen von Hydracrylsäure  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  mit rauchender Salzsäure auf  $120^\circ$  (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 226). Durch Vereinigung von Acrylsäure mit Chlorwasserstoff (LINNEMANN, *A.* 163, 96). Durch Oxydation von  $\beta$ -Chlor-propionaldehyd mit Salpetersäure ( $D$ : 1.4) (KRESTOWNIKOW, *Ж.* 11, 250; *J.* 1880, 696; MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 157; WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 206; BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] 3, 268). Das Chlorid entsteht durch Vereinigen von Äthylen mit Phosgen (LIPPMANN, *A.* 129, 85). — Fettglänzende Blättchen aus Wasser (BECK., O.). Ziemlich hygroskopisch (HENRY, *C. r.* 100, 114; *J. pr.* [2] 31, 126).  $F$ :  $30 - 31^\circ$  (WÖHLK),  $35,5 - 41^\circ$  (KRESTOWNIKOW),  $37 - 38^\circ$  (HENRY),  $40^\circ$  (LICHTY; MOUREU),  $40,5^\circ$  (korr.) (LINNEMANN),  $41^\circ$  (MICHAEL),  $41,5^\circ$  (BECK., O., *B.* 18, 226, 846 Anm.),  $58^\circ$  (v. RICHTER),  $61^\circ$  (DE BARR).  $\text{Kp}_{760}$ :  $203 - 205^\circ$  (geringe Zers.) (HENRY); Kp:  $204^\circ$  (DE BARR). Ungemein leicht löslich in Wasser und Alkohol (BECK., O.). Elektrische Leitfähigkeit bei  $25^\circ$ :  $k = 8,6 \times 10^{-6}$  (LICHTY, *A.* 319, 380). — Zerfällt bei der Destillation zum Teil in Chlorwasserstoff und Acrylsäure (KREST.). Liefert beim Erhitzen mit wäbr. Alkalien Acrylsäure

(MOUREU; vgl. WÖHLK); die Alkalisalze zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abgabe von Alkalichlorid (BECK., O.). Geschwindigkeit der Esterbildung: LICHTY, A. 319, 372.

**Methylester**  $C_4H_7O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Chlorpropionsäure mit Methylalkohol und HCl oder aus Acrylsäurechlorid und Methylalkohol (MOUREU, A. ch. [7] 2, 170). — Kp: 155–157° (HENRY, C. r. 100, 116; J. pr. [2] 31, 127), 148° (M.). D°: 1,198 (M.).

**Äthylester**  $C_5H_9O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -Chlor-propionylechlorid und Alkohol (HENRY, C. r. 100, 115; J. pr. [2] 31, 127). Aus  $\beta$ -Chlor-propionsäure und Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (H.) oder Chlorwasserstoff (MOUREU, A. ch. [7] 2, 171). Aus Acrylsäurechlorid und Äthylalkohol (M.). Aus  $\beta$ -Jod-propionsäure beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure (FLÜRSCHHEIM, J. pr. [2] 68, 346). — Kp<sub>765</sub>: 162–163°; D°: 1,1160 (H.). — Wird von alkoholischem Jodnatrium kaum verändert (H.).

**[ $\beta$ -Chlor-äthyl]-ester**  $C_5H_9O_2Cl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . B. Aus  $\beta$ -Chlor-propionylechlorid und  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol (HENRY, C. r. 100, 116; J. pr. [2] 31, 127). — Kp: 210–215°; D°: 1,282.

**Propylester**  $C_6H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$ . Kp: 179–181°; D°: 1,092 (MOUREU, A. ch. [7] 2, 172).

**Isobutylester**  $C_7H_{13}O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp: 191–193°; D°: 1,066 (MOUREU, A. ch. [7] 2, 172).

**Amylester**  $C_8H_{15}O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$ . Fruchtarartig riechende Flüssigkeit. Kp<sub>21</sub>: 109–110°; D<sup>15</sup>: 1,024 (HAMONET, C. r. 132, 260).

**Chlorid**  $C_3H_5OCl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus  $\beta$ -Chlor-propionsäure und Phosphor-trichlorid (HENRY, C. r. 100, 115; J. pr. [2] 31, 127) oder Thionylechlorid  $SOCl_2$  (WOLFFENSTEIN, ROLLE, B. 41, 736). Weitere Bildungen s. o. bei  $\beta$ -Chlor-propionsäure. — Kp<sub>102</sub>: 82° bis 82,5° (KORT.) (MICHAEL, B. 34, 4048); Kp<sub>765</sub>: 143–145° (H.). D<sup>13</sup>: 1,3307 (H.).

**Nitril,  $\beta$ -Chlor-propionitril**  $C_3H_4NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Durch Einw. von Phosphor-pentachlorid auf Hydracrylsäurenitril (HENRY, C. 1898 II, 22). — Farblose Flüssigkeit. Kp<sub>765</sub>: 174–176°. D<sup>15,5</sup>: 1,1443.

**2,2-Dichlor-propansäure-(1),  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-propionsäure**  $C_3H_4O_2Cl_2 = CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$ . Das Chlorid entsteht aus Brenztraubensäure und Phosphor-pentachlorid (KLIMENKO, B. 3, 465; vgl. BECKURTS, OTTO, B. 11, 386). Das Nitril entsteht durch Chlorieren von Propionitril (OTTO, A. 116, 196; 132, 181); man verseift dasselbe durch Erhitzen mit 2–3 Tln. einer Mischung aus gleichen Volumen konz. Schwefelsäure und Wasser am Kühler auf 120° (BECKURTS, OTTO, B. 9, 1593, 1877). Es entsteht auch durch Erhitzen von „dimolekularem  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-propionitril“ (S. 251) (TRÖGER, J. pr. [2] 46, 362), sowie von 2.4.6-Tris-[ $\alpha$ -dichlor-äthyl]-triazin-(1.3.5) („trimolekulares  $\alpha$ -Dichlorpropionitril“) (Syst. No. 3799) (B., O., B. 10, 263; OTTO, VOIGT, J. pr. [2] 36, 84) mit verdünnter Schwefelsäure. — Flüssig. Erstarrt zuweilen in der Kälte krystallinisch (B., O., B. 10, 2039). Kp: 185–190° (B., O., B. 9, 1877). Mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig (B., O., B. 9, 1877). Sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser (B., O., B. 9, 1594). Läßt sich aus der wäßr. Lösung durch Kochsalz fällen (B., O., B. 10, 2040). Unlöslich in konz. Salzsäure (B., O., B. 9, 1594). — Das Natrium-salz gibt bei der Elektrolyse in wäßr. Lösung und unter guter Kühlung an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Kohlensäure, Sauerstoff, ein sehr inertes, nicht aufgeklärtes Gas und ein öliges, leicht erstarrendes, in Alkohol, Äther, Benzol leicht lösliches, beim Erwärmen sich verflüchtigendes Produkt, das wahrscheinlich  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-propionsäure-[ $\alpha$ - $\alpha$ -dichlor-äthyl]-ester  $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$  ist (TRÖGER, EWERS, J. pr. [2] 58, 122).  $\alpha$ -Dichlor-propionsäure wird von Zink und verdünnter Schwefelsäure in Propionsäure übergeführt (B., O., B. 9, 1879). Beim Kochen mit Silberstaub und Benzol entstehen Dimethylmaleinsäure-anhydrid und symm. Dichlor-dimethyl-bernsteinsäure (BECKURTS, OTTO, B. 10, 1503; OTTO, BECKURTS, B. 18, 826, 836, 847; O., HOLST, J. pr. [2] 41, 461). Läßt sich durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge je nach den Bedingungen in  $\alpha$ -Chlor-acrylsäure (B., O., B. 18, 242) oder  $\beta$ -Äthoxy-acrylsäure (OTTO, B. 23, 1109; vgl. CLAISEN, B. 31, 1020; TSCHITSCHIRABIN, J. pr. [2] 73, 335) überführen. Das trockne Silbersalz zersetzt sich heftig bei etwa 60° in  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-propionsäure-brenztraubensäure-anhydrid  $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$  und Chlorsilber (B., O., B. 18, 233). Das Silbersalz zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Brenztraubensäure,  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-propionsäure und Chlorsilber (BECKURTS, OTTO, B. 18, 228). Bei längerem Erhitzen von 1 Mol.-Gew.  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-propionsäure mit 1 Mol.-Gew. Silberoxyd bzw. Silbercarbonat in Wasser entsteht glatt Brenztraubensäure (B., O., B. 10, 265; 18, 232); überschüssiges Silberoxyd liefert Essigsäure und Kohlensäure (B., O., B. 9, 1880; 10, 2039; vgl. KLIMENKO, B. 7, 1405). Auch beim Kochen von  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-propionsäure

mit Barytwasser oder beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 120–150° wird Brenztraubensäure gebildet (B., O., B. 10, 2037, 2039; vgl. KLIMENKO, B. 5, 477).

Salze: BECKURTS, OTTO, B. 9, 1878. —  $\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2$  (=  $\text{NH}_4\text{A}$ ). Dünne Blättchen. —  $\text{KA} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 60–70°. —  $\text{AgA}$ . Nadeln, schwer löslich in Wasser. —  $\text{CaA}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Wird erst bei 120° zersetzt. —  $\text{BaA}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit absolutem Alkohol. —  $\text{ZnA}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 80°.

**Methylester**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus  $\alpha\alpha$ -Dichlor-propionsäure und Methylalkohol in Gegenwart von HCl (BECKURTS, OTTO, B. 9, 1878). — Kp: 143–144°.

**Äthylester**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Sättigen eines Gemenges von  $\alpha$ -Dichlor-propionsäure und Alkohol mit HCl (BECKURTS, OTTO, B. 9, 1878). Aus  $\alpha\alpha$ -Dichlor-propionsäurechlorid und Alkohol (KLIMENKO, B. 3, 466). Aus  $\alpha\alpha$ -Dichlor-propionitril mit Alkohol und HCl (B., O., B. 9, 1593). — Kp: 156–157° (B., O., B. 9, 1878), 160° (K.). D<sup>20</sup>: 1,2493 (K.). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° entstehen Brenztraubensäure und Brenztraubensäureester (KLIMENKO, B. 5, 477; B., O., B. 10, 2037).

**Isobutylester**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Kp: 183–185° (BECKURTS, OTTO, B. 9, 1879).

**Allylester**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ . Kp: 176–178° (BECKURTS, OTTO, B. 9, 1878).

**Anhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_4 = (\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO})_2\text{O}$ . B. Aus 3 Mol.-Gew.  $\alpha\alpha$ -Dichlor-propionsäure und 1 Mol.-Gew.  $\text{PCl}_3$  (BECKURTS, OTTO, B. 11, 388). — Kp: 196–200° (OTTO, HOLST, J. pr. [2] 42, 78).

**Chlorid**,  $\alpha\alpha$ -Dichlor-propionylechlorid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COCl}$ . B. Aus 3 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Dichlor-propionsäure und 2 Mol.-Gew.  $\text{PCl}_3$  (BECKURTS, OTTO, B. 11, 388). S. auch oben bei  $\alpha$ -Dichlor-propionsäure. — Kp: 105–115°.

**Amid**,  $\alpha\alpha$ -Dichlor-propionamid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ONCl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus  $\alpha\alpha$ -Dichlor-propionsäureäthylester und verdünntem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (KLIMENKO, B. 3, 467; BECKURTS, OTTO, B. 9, 1593). Aus  $\alpha$ -Dichlor-propionsäurechlorid und  $\text{NH}_3$  (BECKURTS, OTTO, B. 11, 388). Wurde neben  $\alpha$ -Dichlor-propionitril und anderen Produkten bei der Einw. von Chlor auf Propionitril beobachtet (OTTO, A. 116, 196; 132, 182). — Krystallisiert (aus schwachem Alkohol) in monoklinen (HAUSHOFER, J. 1882, 363) Blättern. F: 116° (K.), 117–118° (OTTO). Ist sublimierbar (OTTO; K.). In Alkohol sehr leicht löslich, schwerer in Wasser (K.). — Gibt mit  $\text{PCl}_5$  bei 85–95° N-[Trichlorpropylyden]-phosphamidsäuredichlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$  (STEINKOPF, B. 41, 3594). —  $2\text{C}_3\text{H}_5\text{ONCl}_2 + \text{HgO}$ . Nadeln (OTTO, A. 132, 184).

**N-[ $\alpha\alpha$ -Dichlor-propionyl]-phosphamidsäuredichlorid**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}_4\text{P} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{POCl}_2$ . B. Bei der Einw. der Luftfeuchtigkeit auf die Lösung von N-[Trichlorpropylyden]-phosphamidsäuredichlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2$  in Ligroin (STEINKOPF, B. 41, 3595). — Nadeln (aus Benzol). F: 127–128°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther, schwer in Ligroin und kaltem Benzol, kaum in Wasser.

**N-[Trichlorpropylyden]-phosphamidsäuredichlorid**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{ONCl}_5\text{P} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot (\text{CCl} : \text{N} \cdot \text{POCl}_2)_2$ . B. Aus  $\alpha\alpha$ -Dichlor-propionamid und Phosphorpentachlorid bei 85–95° (STEINKOPF, B. 41, 3594). — Nadeln (aus Petroläther). F: ca. 80°. Leicht löslich in Äther, Benzol. — Bei der Einw. feuchter Luft auf die Ligroinlösung entsteht  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{POCl}_2$  (s. o.).

$\alpha\alpha$ -Dichlor-propionitril  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NCl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CN}$ . B. Durch Einw. von trockenem Chlor auf Propionitril, am besten bei ca. 30° (OTTO, A. 116, 196; 132, 181; BECKURTS, OTTO, B. 9, 1594; 10, 264; OTTO, HOLST, J. pr. [2] 41, 460), neben 2.4.6-Tris-[ $\alpha$ -dichlor-äthyl]-triazin-(1.3.5) [„trimolekularem  $\alpha\alpha$ -Dichlor-propionitril“] (Syst. No. 3799) (vgl. OTTO, VOIGT, J. pr. [2] 36, 92; OTTO, B. 23, 836), „dimolekularem  $\alpha\alpha$ -Dichlor-propionitril“ (s. u.) (TRÖGER, J. pr. [2] 46, 374) und  $\alpha$ -Dichlor-propionamid (OTTO, A. 132, 182). Durch Destillation von  $\alpha$ -Dichlor-propionamid mit Phosphorpentoxyd (B., O., B. 9, 1593). — Kp: 105° (BECKURTS, OTTO, B. 9, 1593). D<sup>15</sup>: 1,431 (OTTO, A. 116, 200). Unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar (O., A. 116, 200). — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Schwefelsäure  $\alpha\alpha$ -Dichlor-propionsäure (B., O., B. 9, 1593, 1877). Geht (anscheinend unter dem Einfluß von beigemengter Salzsäure) in 2.4.6-Tris-[ $\alpha$ -dichlor-äthyl]-triazin-(1.3.5) über; in geringem Maße erfolgt diese Umwandlung auch beim Kochen mit Natrium, Kalium oder Natriumamalgam (B., O., B. 10, 2040, 2041; VOIGT, J. pr. [2] 36, 79, 83). Trockner Chlorwasserstoff erzeugt „dimolekulares  $\alpha\alpha$ -Dichlor-propionitril“ (s. S. 252) und 2.4.6-Tris-[ $\alpha$ -dichlor-äthyl]-triazin-(1.3.5) (TRÖGER, J. pr. [2] 46, 355). Trockner Bromwasserstoff erzeugt ein Additionsprodukt, das beim Erhitzen im geschlossenen Rohr

auf 100° „dimolekulares  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -brom-propionitril“ (s. u.) und bisweilen eine Verbindung  $C_3H_7N_2Cl_2Br$  (s. u.) liefert (T., *J. pr.* [2] 46, 374, 379).

„Dimolekulares  $\alpha, \alpha$ -Dichlor-propionitril“ ( $C_3H_5NCl_2$ )<sub>2</sub>. B. Entsteht neben 2.4.6-Tris-[ $\alpha$ -dichlor-äthyl]-triazin-(1.3.5) („trimolekularem  $\alpha, \alpha$ -Dichlor-propionitril“) beim Stehen von  $\alpha, \alpha$ -Dichlor-propionitril, das mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt ist, in belichteten, geschlossenen Gefäßen (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 355). Wurde auch bei der Chlorierung von Propionitril neben  $\alpha, \alpha$ -Dichlor-propionitril und 2.4.6-Tris-[ $\alpha$ -dichlor-äthyl]-triazin-(1.3.5) beobachtet (T., *J. pr.* [2] 46, 374). — Glänzende monokline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 46, 360) Tafeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen gegen 130°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Aceton und Benzol, sehr leicht löslich in kaltem Methylalkohol und in Phenol. — Kaltes Wasser erzeugt die Verbindung  $C_6H_7O_2NCl_2$  (s. u.). Beim Lösen in alkoholischem Ammoniak entsteht die Verbindung  $C_6H_5N_2Cl_2$  (s. u.); mit trockenem Ammoniak (in Ligroin) entsteht die Verbindung  $C_6H_4N_2Cl_2$  (?) (s. u.). Wird von 65%iger Schwefelsäure bei 170° in  $\alpha, \alpha$ -Dichlor-propionsäure übergeführt.

Verbindung  $C_6H_7O_2NCl_2$ . B. Beim Schütteln von „dimolekularem  $\alpha, \alpha$ -Dichlor-propionitril“ mit kaltem Wasser (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 363). — Krystallinisch. F: 82–83°. Äußerst löslich in organischen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen mit Wasser entsteht  $\alpha, \alpha$ -Dichlor-propionamid.

Verbindung  $C_6H_5N_2Cl_2$ . B. Entsteht (neben  $NH_4Cl$ ) beim Eintragen von „dimolekularem  $\alpha, \alpha$ -Dichlor-propionitril“ in kaltes konz. alkoholisches Ammoniak (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 370). — Moschusartig riechende Nadeln (aus verdünntem Alkohol); der Geruch verliert sich anscheinend bei längerem Aufbewahren. F: 48°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Wird beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge nicht verändert.

Verbindung  $C_6H_4N_2Cl_2$  (?). B. Man sättigt in Ligroin verteiltes „dimolekulares  $\alpha, \alpha$ -Dichlor-propionitril“ mit trockenem Ammoniak (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 371). — Öl. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser) entsteht  $\alpha$ -Chlor-acrylsäure.

„Dimolekulares  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -brom-propionitril“ ( $C_3H_5NClBr$ )<sub>2</sub>. B. Man leitet trocknen Bromwasserstoff  $\frac{1}{2}$  Stunde in  $\alpha, \alpha$ -Dichlor-propionitril ein und erhitzt dann im Druckrohr auf 100° (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 375). — Mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln, äußerst leicht löslich in Methylalkohol und Phenol. — Kaltes Wasser erzeugt anscheinend die Verbindung  $C_6H_7O_2NCl_2$  (s. o.).

Verbindung  $C_3H_7N_2Cl_2Br$ . B. Entsteht bisweilen beim Erhitzen des mit Bromwasserstoff gesättigten  $\alpha, \alpha$ -Dichlor-propionitrils auf 100° (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 379) — Tafelartige Prismen. F: 147–148°. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol.

**2.3-Dichlor-propansäure-(1),  $\alpha, \beta$ -Dichlor-propionsäure**  $C_3H_4O_2Cl_2 = CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von  $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OH$  mit Salpetersäure (HENRY, B. 7, 414; WERIGO, MELIKOW, B. 10, 1500). Aus  $\alpha$ -Chlor-acrylsäure und rauchender Salzsäure bei 100° (WERIGO, MELIKOW, B. 10, 1499; OTTO, BECKURTS, B. 18, 244). Aus  $CH_2(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2H$  und rauchender Salzsäure bei 100° (MELIKOW, ZK 13, 163; B. 13, 274). Bei anhaltendem Erhitzen von Glycerinsäure mit gesättigter Salzsäure im geschlossenen Druckrohr (WERIGO, MELIKOW, B. 12, 178). Das Chlorid entsteht aus Glycerinsäure und  $PCl_5$  (WERIGO, OKULITSCH, A. 167, 49; WERIGO, WERNER, A. 170, 163, 167; vgl. WICHELHAUS, A. 135, 253; 143, 3). — Kleine Nadeln. F: 50°; siedet nicht unzersetzt bei 210° (H.). — Wird durch Basen leicht in HCl und  $\alpha$ -Chlor-acrylsäure gespalten (WE., WE., A. 170, 168; WE., M., B. 10, 1499; O., B., B. 18, 243). —  $Pb(C_3H_3O_2Cl_2)_2 + 2Pb(OH)_2$  (WE., OK.).

Äthylester  $C_5H_8O_2Cl_2 = CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Glycerinsäure und 3 Mol.-Gew.  $PCl_5$  entsteht  $\alpha, \beta$ -Dichlor-propionsäurechlorid, das man mit Alkohol zersetzt (WERIGO, WERNER, A. 170, 167). Durch Veresterung von  $\alpha, \beta$ -Dichlor-propionsäure (WERIGO, MELIKOW, B. 10, 1500). — Kp: 183–184° (WERIGO, MELIKOW, B. 10, 1500).  $D_4^{20}$ : 1.2461 (BRÜHL, A. 203, 25).  $n_D^{20}$ : 1.44553;  $n_D^{25}$ : 1.44815;  $n_D^{30}$ : 1.45854 (BRÜHL). — Liefert mit Baryt  $\alpha$ -Chlor-acrylsäure (WERIGO, WERNER; vgl. OTTO, BECKURTS, B. 18, 243). Cyankalium wirkt auf eine alkoholische Lösung von  $\alpha, \beta$ -Dichlor-propionsäureester leicht ein; kocht man das Produkt mit Ätzkali, so resultieren Fumarsäure  $C_4H_4O_4$  und (inaktive) Äpfelsäure  $C_4H_6O_6$  (WERIGO, TANATAR, A. 174, 367).

**3.3-Dichlor-propansäure-(1),  $\beta, \beta$ -Dichlor-propionsäure**  $C_3H_4O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 35–40-stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 80–85° von je 2 g  $\beta$ -Chlor-acrylsäure mit 10 ccm 40%iger Salzsäure; man schüttelt die Flüssigkeit mit Benzol aus und verdunstet die Lösung an der Luft (OTTO, A. 239, 267). — Prismatische Krystalle.

F: 56°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Wird von alkoholischem Kali in KCl und  $\beta$ -Chlor-acrylsäure zerlegt.

**Äthylester**  $C_4H_8O_2Cl_2 = CHCl_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ , $\beta$ -Dichlor-propionsäure und Äthylalkohol in Gegenwart von HCl (OTTO, A. 239, 268). — Obstartig riechendes Öl. Kp: 171—175°.

**Amid**  $C_3H_7ONCl_2 = CHCl_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus  $\beta$ , $\beta$ -Dichlor-propionsäureäthylester und konz. wäbr. Ammoniak, in der Kälte (OTTO, A. 239, 269). — Nadeln (aus Chloroform). F: 140°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Chloroform.

**2.2.3.3-Tetrachlor-propansäure-(1),  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrachlor-propionsäure**  $C_3H_2O_2Cl_4 = CHCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Einleiten von Chlor im Sonnenlicht in eine Lösung von  $\alpha,\beta$ -Dichlor-acrylsäure in Schwefelkohlenstoff (MABERY, SMITH, B. 22, 2659). — Krystalle (aus Chloroform). F: 76°. Ziemlich löslich in Wasser, Chloroform und Ligroin. —  $KC_3HO_3Cl_4$  (= KÄ) (über  $H_2SO_4$ ). Tafeln. —  $Ca\bar{A}_2$ . Nadeln. —  $Ba\bar{A}_2$ . Prismen. —  $Ag\bar{A}$ . Äußerst unbeständig.

**2.3.3.3-Tetrachlor-propanoylchlorid,  $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -Tetrachlor-propionylechlorid**  $C_3HOCl_4 = CCl_2 \cdot CHCl \cdot COCl$ . B. Bei 5—6-stündigem Erhitzen von Trichlormilchsäure mit 2 Mol. Gew.  $PCl_5$  (ANSCHÜTZ, HASLAM, A. 253, 132). — Stechend riechendes Öl. Kp<sub>12</sub>: 140—142°. D<sub>4</sub>: 1,5631. — Wird von kaltem Wasser in HCl und Trichlormilchsäure zerlegt.

**2-Brom-propansäuren-(1),  $\alpha$ -Brom-propionsäuren**  $C_3H_5O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ .

a) **d- $\alpha$ -Brom-propionsäure**  $C_3H_5O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Durch Spaltung der inakt.  $\alpha$ -Brom-propionsäure mittels Cinchonins (RAMBERG, B. 33, 3355; A. 349, 325). Aus l-Alanin und Nitrosylbromid (E. FISCHER, RASKE, B. 39, 3995; vgl. E. F., B. 40, 491). Der Äthylester entsteht aus dem Äthylester des d-Alanins und Nitrosylbromid (E. F., B. 40, 492, 500). Die Ester entstehen aus den Estern der d-Milchsäure und  $PBr_5$  in Benzol oder Chloroform (WALDEN, B. 28, 1294; WALKER, Soc. 67, 920). — Flüssig. Ist rechtsdrehend, wurde aber optisch noch nicht ganz rein erhalten; über die Drehung s. bei E. FISCHER, RASKE, B. 39, 3995; RAMBERG, A. 370, 234. — Gibt mit Silbercarbonat in Wasser l-Milchsäure, mit verdünnter Kalilauge d-Milchsäure (E. FISCHER, B. 40, 493, 505).

**Methylester**  $C_4H_7O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von  $PBr_5$  auf den Methylester der d-Milchsäure in Chloroform (WALKER, Soc. 67, 921). — Kp<sub>135—120</sub>: 96—93°; D<sub>4</sub>: 1,482 (WALKER, Soc. 67, 921). Kp<sub>36</sub>: 61—62°; D<sub>20</sub>: 1,4975; D<sub>70</sub>: 1,4225 (W., C. 1909 II, 2118).  $[\alpha]_D^{25}$ : +42,65° (W., Soc. 67, 921). Optisches Drehungsvermögen zwischen 10° und 70°: W., C. 1909 II, 2118.

**Äthylester**  $C_5H_9O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus d- $\alpha$ -Brom-propionsäure und Alkohol, der mit HBr gesättigt ist (RAMBERG, A. 349, 331). Durch Einw. von  $PBr_5$  auf den Äthylester der d-Milchsäure in Benzol (WALDEN, B. 28, 1294). Aus dem Äthylester des d-Alanins und Nitrosylbromid (E. FISCHER, B. 40, 500). — Kp<sub>36</sub>: 70—71°; D<sub>20</sub>: 1,3895; D<sub>70</sub>: 1,3195 (WALKER, C. 1909 II, 2118). Der Ester ist in optisch reinem Zustande noch nicht erhalten worden. Nach RAMBERG (A. 370, 237) ist für den reinen Ester  $[\alpha]_D^{25}$  mindestens +35,5°. Über das Drehungsvermögen vgl.: WALDEN, B. 28, 1294; WALKER, Soc. 67, 916, 921; C. 1909 II, 2118; E. FISCHER, B. 40, 501; RAMBERG, A. 349, 331; 370, 237. — Liefert mit Ammoniak d-Alanin (E. F.).

**Isobutylester**  $C_7H_{15}O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . D<sub>4</sub><sup>vac</sup>: 1,2675. Zeigt Autoracemisierung;  $[\alpha]_D$  sank in 3 Jahren von +3,55° auf +0,08° (WALDEN, B. 31, 1419).

b) **l- $\alpha$ -Brom-propionsäure**  $C_3H_5O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Durch Spaltung der inakt.  $\alpha$ -Brom-propionsäure mittels Cinchonins (RAMBERG, B. 33, 3355; A. 349, 325; 370, 235; E. FISCHER, WARBURG, A. 340, 169). Aus d-Alanin und Nitrosylbromid (E. FISCHER, WARBURG, A. 340, 171; E. FISCHER, RASKE, C. 1906 II, 60; B. 39, 3988; vgl. E. FISCHER, B. 40, 492). Die Ester entstehen aus den Estern der l-Milchsäure und Phosphorpentabromid in Chloroform (WALKER, Soc. 67, 921). — Bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; erstarrt in der Kälte zu Krystallen, die im zugeschmolzenen Capillarrohr bei -0,5° bis -0,3° schmelzen (RAMBERG, A. 370, 236). Über die Existenz einer labilen, unter -10° schmelzenden Modifikation vgl. RAMBERG, A. 370, 235 Anm. — D<sub>4</sub><sup>25</sup>: 1,7000; D<sub>4</sub><sup>25</sup>: 1,692 (auf den leeren Raum reduziert);  $[\alpha]_D^{25}$ : -29,0°;  $[\alpha]_D^{25}$ : -28,5° (RAMBERG, A. 370, 236). Zur Autoracemisierung vgl. RAMBERG, A. 370, 237. — Gibt mit Silbercarbonat in Wasser d-Milchsäure, mit verdünnter Kalilauge l-Milchsäure (E. FISCHER, B. 40, 503). Liefert bei der Einw. von Ammoniak l-Alanin (E. F., WARBURG, A. 340, 170; E. F., B. 40, 491, 497).

**Äthylester**  $C_6H_5O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von 1- $\alpha$ -Brom-propionsäure mit absolutem Alkohol und konz. Schwefelsäure (E. FISCHER, FLATAU, *A.* 365, 14 Anm.). Durch Einw. von Phosphorpentabromid auf den Äthylester der 1-Milchsäure in Chloroform (WALKER, *Soc.* 67, 921). —  $K_{p12-13}$ : 54–55° (E. F., FL.).  $K_{p44-50}$ : 87°;  $D_4^{20}$ : 1,386;  $[\alpha]_D^{20}$ : –31,45° (WALKER; vgl. E. FISCHER, FLATAU; RAMBERG, *A.* 370, 237). — Gibt mit Ammoniak 1-Alanin (E. FISCHER, *B.* 40, 491, 496). Liefert mit Natriumcyanessigester linksdrehenden Methylcyanbernsteinsäureester (E. FISCHER, FLATAU).

**Propylester**  $C_6H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$ .  $K_{p28-32}$ : 84–86°;  $D_4^{20}$ : 1,315;  $[\alpha]_D^{20}$ : –21,98° (WALKER, *Soc.* 67, 922).

**Chlorid**  $C_3H_5OClBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot COCl$ . *B.* Aus 1- $\alpha$ -Brom-propionsäure und Thionylchlorid unter Erwärmen am Rückflußkühler auf 55–65° (E. FISCHER, WARBURG, *A.* 340, 171). —  $K_{p12}$ : 27° (korr.).

*c)*  **$\alpha$ -Brom-propionsäure**  $C_3H_5O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Propionsäure und Brom bei 120–140° (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 286). Aus Milchsäure und gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 100° (KEKULÉ, *A.* 130, 16). — *Darst.* Das Bromid entsteht bei der Einw. von Brom und amorphem Phosphor auf Propionsäure (zuletzt unter Erwärmen) (vgl.: BISCHOFF, *A.* 214, 55; ZELINSKY, *B.* 20, 2026; VOLHARD, *A.* 242, 161, 163; AUWERS, BERNHARDT, *B.* 24, 2219; WEINIG, *A.* 280, 247); man zersetzt das Bromid durch Wasser (N.; W.). Statt des amorphen Phosphors kann auch Schwefel angewandt werden (LEPERCQ, *Bl.* [3] 7, 359; 11, 297; GENVRESSE, *Bl.* [3] 7, 366). — Prismen.  $F$ : 24,5° (VOLHARD, *A.* 242, 163; WEINIG, *A.* 280, 248), 25,7° (korr.) (RAMBERG, *A.* 370, 238). Existiert noch in einer zweiten metastabilen Form, die bei schnellem Abkühlen der höher schmelzenden Modifikation sehr beständig ist, sich aber beim Impfen momentan in diese umwandelt; beide Modifikationen sind wirkliche Racemformen (RAMBERG).  $K_p$ : 205,5° (korr.) (KEKULÉ);  $K_p$ : 203,5° (korr.) (geringe Zers.) (WEINIG);  $K_{p250}$ : 168° (korr.) (PERKIN, *Soc.* 65, 429);  $K_{p18-19}$ : 124° (WEINIG);  $K_{p10}$ : 95–96° (MICHAEL, *B.* 34, 4044).  $D_4^{20}$ : 1,7193;  $D_4^{20}$ : 1,6998 (PERKIN);  $D_4^{20}$ : 1,7000 (auf den leeren Raum bezogen) (RAMBERG). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°:  $k = 1,08 \times 10^{-3}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 650; s. auch OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 324). — Spaltung in die opt.-akt. Komponenten mittels Cinchonins: RAMBERG, *B.* 33, 3354; *A.* 349, 325; 370, 235; E. FISCHER, WARBURG, *A.* 340, 169. Versuch zur Spaltung in die aktiven Komponenten durch Umsetzung des  $\alpha$ -Brom-propionylbromids mit einer nicht genügenden Menge ( $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.) akt. Amylalkohols: WALDEN, *B.* 32, 2704. —  $\alpha$ -Brom-propionsäure wird von Natriumamalgam zu Propionsäure reduziert (KEKULÉ). Liefert beim Erhitzen in Benzol hochschmelzende symm. Dimethylbernsteinsäure (WISLICIENUS, *B.* 2, 720; OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 846) (vgl. auch diese Reaktion beim Äthylester). Geht bei der Destillation im Vakuum mit Phosphorpentoxyd in ihr Anhydrid über (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 27, 2949). Das Natriumsalz der  $\alpha$ -Brom-propionsäure gibt bei der Destillation im Vakuum Lactid  $C_6H_6O_4$  (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 26, 263; *A.* 279, 72).  $\alpha$ -Brom-propionsäure liefert beim Kochen mit viel Wasser (FITTIG, THOMSON, *A.* 200, 79; vgl. LOSSEN, KOWSKI, *A.* 342, 125), mit Silberoxyd und Wasser (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 286; BUFF, *A.* 140, 159; BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 223), mit Zinkoxyd und Wasser (KEKULÉ, *A.* 130, 18; E. FISCHER, ZEMPLEN, *B.* 42, 4891), mit Natronlauge, festem Ätznatron oder Barytwasser (LOSSEN, KOWSKI), mit Calciumcarbonat und Wasser (E. F., Z.) hauptsächlich Milchsäure; daneben entstehen geringe Mengen von Acrylsäure, besonders bei Anwendung von überschüssigem festem Ätznatron (LOSSEN, KOWSKI). Die Reaktion mit Wasser, sowie mit Alkalien erfolgt bei längerer Einw. auch schon bei gewöhnlicher Temperatur (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 223; LOSSEN, KOWSKI, *A.* 342, 124). Geschwindigkeit und quantitativer Verlauf der Zersetzung durch Wasser oder Alkalien unter verschiedenen Bedingungen: LOSSEN, KOWSKI, *A.* 342, 124; SENTER, *Soc.* 95, 1827. Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Brom-propionsäure mit alkoholischem Ammoniak entsteht Alanin (KEKULÉ). Hydroxylamin erzeugt  $\alpha$ -Oximino-propionsäure  $CH_3 \cdot C(N:OH) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 279) (HANTZSCH, WILD, *A.* 289, 297). Das Natriumsalz der  $\alpha$ -Brom-propionsäure liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Natriumnitrit in konz. wäßr. Lösung reichlich Nitroäthan (AUGER, *Bl.* [3] 23, 334). Geschwindigkeit der Esterbildung der  $\alpha$ -Brom-propionsäure: LICHTY, *A.* 319, 373.

**Salze:**  $NaC_3H_4O_2Br (= Na\bar{A})$ . Krystallinisch (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 26, 263; *A.* 279, 71). —  $Cu\bar{A}_2$ . Dunkelgrüne Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (WEINIG, *A.* 280, 249). —  $Mg\bar{A}_2 + H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (WEINIG).  $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (WEINIG). —  $Pb\bar{A}_2$ . Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Alkohol (WEINIG).

**Methylester**  $C_4H_7O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-propionsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (LEPERCQ, *Bl.* [3] 11, 297). Aus  $\alpha$ -Brom-propionylbromid

und Methylalkohol (WEINIG, A. 280, 250). —  $K_{p10}$ : 51,5° (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 77).  $K_p$ : 140–150°;  $D_4^{20}$ : 1,4966 (WEINIG).  $K_p$ : 145–150°;  $D_4^{20}$ : 1,500 (LEPERCQ). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumnitrit in Methylalkohol die Verbindung  $C_8H_{12}O_7N_2$  (s. u.) und wenig  $\alpha$ -Oximino-propionsäuremethylester (LEPERCQ).

Verbindung  $C_6H_{12}O_7N_2$  {symm. Dinitroso-dilactylsäure-dimethylester (?)  $O[C(NO)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$  (?)}. B. Beim mehrstündigen Erhitzen von 1 Tl.  $\alpha$ -Brom-propionsäuremethylester mit 1 Tl. Methylalkohol und 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit; man gießt in Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Methylalkohol um (LEPERCQ, *Bl.* [3] 11, 297). — Weiße Prismen. F: 64°. — Beim Erhitzen mit konz. Barytlösung entstehen Ammoniak, Hydroxylamin, Kohlensäure und Essigsäure.

**Äthylester**  $C_5H_9O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Veresterung der  $\alpha$ -Brom-propionsäure mit Äthylalkohol und Schwefelsäure oder Halogenwasserstoffsäure (SCHREINER, A. 197, 13; BISCHOFF, A. 206, 319; 214, 55; SCHERKS, M. 2, 542; FITTIG, GOTTSTEIN, A. 216, 31 Anm.; LEPERCQ, *Bl.* [3] 7, 360). Aus  $\alpha$ -Brom-propionylbromid und Alkohol (WEINIG, A. 280, 250). Aus Milchsäureäthylester und Phosphorpentabromid (HENRY, A. 156, 176). — *Darst.* Aus rohem  $\alpha$ -Brom-propionylbromid, wie es bei der Einw. von Brom und rotem Phosphor auf Propionsäure gewonnen wird (vgl. S. 254, *Darst. der  $\alpha$ -Brom-propionsäure*) durch Zersetzung mit Alkohol (ZELINSKY, B. 20, 2026; HELL, ROTHBERG, B. 22, 62; AUWERS, BERNHARDI, B. 24, 2218, 2219). —  $K_{p14}$ : 56–58° (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 77);  $K_{p250}$ : 124° (korr.) (PERKIN, *Soc.* 65, 429). Siedet bei gewöhnlichem Druck nicht ganz unzersetzt (SCHREINER; BISCHOFF, A. 206, 319; WEINIG);  $K_p$ : 153–160° (LEPERCQ), 156–160° (ZELINSKY; HELL, ROTHBERG), 158° (SCHERKS), 159,4–160,2° (WEINIG), 159–160° (HENRY), 162° (FITTIG, GOTTSTEIN), 160–165° (SCHREINER);  $K_{p780}$ : 162° (korr.) (WALDEN, B. 28, 1294).  $D_4^{20}$ : 1,4412 (WEINIG);  $D_4^{20}$ : 1,3935 (WALDEN);  $D_4^{20}$ : 1,3923 (PERKIN);  $D_4^{20}$ : 1,396 (HENRY);  $D_4^{20}$ : 1,4127 (PERKIN).  $n_D^{20}$ : 1,4469 (WALDEN). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN. —  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester liefert bei der Behandlung mit Magnesium in Äther bei nachfolgender Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser  $\alpha$ -Propionyl-propionsäureäthylester und Propionsäureäthylester (ZELTNER, B. 41, 590; J. pr. [2] 78, 111). Bei der Einw. von Zinkstaub in der Wärme entstehen Zinkbromid, Kohlenoxyd, Äthylbromid, Propionsäureäthylester und wahrscheinlich eine sehr kleine Menge symm. Dimethylbernsteinsäure (SCHERKS, M. 2, 543). Beim Erhitzen mit molekularem Silber werden Propionsäureäthylester, die Äthylester der niedrighschmelzenden und der hochschmelzenden symm. Dimethylbernsteinsäure, Pyrocinchonsäureäthylester (Dimethylmaleinsäureäthylester) und Acrylsäureäthylester gebildet (HELL, ROTHBERG, B. 22, 62; vgl. SCHERKS, M. 2, 546).  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester gibt beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 180–200° unter Entwicklung von HBr Äthylbromid,  $\alpha$ , $\alpha$ -Dibrom-propionsäureäthylester und  $\alpha$ , $\alpha$ -Dibrom-propionsäure (ERSTEIN, C. r. 124, 688). Setzt sich mit Magnesiumjodid in ätherischer Lösung zu  $\alpha$ -Jod-propionsäureester und Magnesiumbromid um (BODROUX, TABOUREY, C. r. 144, 1217; *Bl.* [4] 1, 910). Geschwindigkeit der Reaktion mit Natriumthiosulfat: SLATOR, TWISS, *Soc.* 95, 98. Liefert beim Stehen mit Natriumnitrit in wäbr. Alkohol  $\alpha$ -Oximino-propionsäureäthylester, beim Erhitzen mit Natriumnitrit in absolutem Alkohol daneben noch die Verbindung  $C_{10}H_{16}O_7N_2$  (s. u.) (LEPERCQ, *Bl.* [3] 9, 630; 11, 295, 886). — Setzt sich mit Natriumalkoholaten zu  $\alpha$ -Alkyloxy-propionsäureäthylestern um (SCHREINER, A. 197, 13); quantitative Untersuchungen über diese Reaktion vgl. bei BISCHOFF, B. 32, 1748, 1755, 1761. Bei der Einw. von wasserfreiem Triäthylamin (und nachfolgender Verseifung) resultiert hauptsächlich Milchsäure, daneben wenig Triäthylammoniumhydroxyd-propionsäure und Tetraäthylammoniumbromid (DUVILLIER, *Bl.* [3] 2, 141). Bei der Einw. von Kaliumcyanid in siedender alkoh. Lösung entstehen  $\alpha$ -Cyan-propionsäureäthylester,  $\alpha$ , $\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäureäthylester (ZELINSKY, B. 21, 3162; *JK.* 20, 660) und die Verbindung  $CH_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(NH) \cdot CN$  (?). (Z., BYTSCHLICHIN, *JK.* 21, 163). Gibt mit 3 Mol.-Gew. Allyljodid in Gegenwart von Zink in ätherischer Lösung (bei nachfolgender Verseifung) Diallyl-[ $\alpha$ -allylo-äthyl]-carbinol  $C_3H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C(OH)(C_3H_5)_2$  (Bd. I,

$(C_3H_5)_2C-O-CO$   
S. 463) und das Lacton  $CH_3 \cdot CH \text{---} \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot CH \cdot CH_3$  (Syst. No. 2461) (A. REFORMATSKI, B. 41,

4094; C. 1909 I, 736). Mit Orthoameisensäureester bei Gegenwart von Zink entsteht das Acetal des  $\alpha$ -Formyl-propionsäureesters  $(C_2H_5 \cdot O)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (TSCHITSCHIBABIN, J. pr. [2] 73, 328, 331). Kondensiert sich mit Acetaldehyd in Gegenwart von Zink in Benzol zu  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (BLAISE, *Bl.* [3] 29, 330; BLAISE, HERMAN, A. ch. [8] 20, 187). Liefert mit Zimtaldehyd in Gegenwart eines Kupferzinkpaares  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (BAIDAKOWSKI, *JK.* 37, 896; C. 1906 I, 349). Gibt mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Zink einen Ester, bei dessen Destillation  $\alpha$ -Methyl-cumarin entsteht (BAL, *JK.* 37, 902; C. 1906 I, 350).

Verbindung  $C_{10}H_{16}O_7N_2$  {symm. Dinitroso-dilactylsäure-diäthylester (?)  $O[C(NO)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$  (?)}. B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester mit

Natriumnitrit in absolutem Alkohol (LEPERCQ, *Bl.* [3] 11, 886). — Gelbliches Öl. — Verhält sich analog der Verbindung  $C_6H_{12}O_2N_2$  (S. 255) aus  $\alpha$ -Brom-propionsäuremethylester.

Isobutylester der  $\alpha$ -Brom-propionsäure  $C_7H_{14}O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $K_{p_{14}}$ : 79–80° (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 77).

akt. Amylester, Ester des linksdrehenden Amylalkohols (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_8H_{16}O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Drehungsvermögen: WALDEN, *Jk.* 30, 767; *C.* 1899 I, 327.

Isoamylester  $C_8H_{16}O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $K_{p_{18}}$ : 99–100° (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 77).

Anhydrid  $C_6H_8O_3Br_2 = (CH_3 \cdot CHBr \cdot CO)_2O$ . *B.* Bei der Destillation von  $\alpha$ -Brom-propionsäure mit Phosphorpentoxyd im Vakuum (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 27, 2949). Man vermischt ätherische Lösungen von 215 g  $\alpha$ -Brom-propionsäurebromid und 90 g Pyridin unter Kühlung und gießt dann in Eiswasser (WEDEKIND, *B.* 34, 2074). —  $K_p$ : 120° (B., W.A.);  $K_{p_{10}}$ : 123–124° (WED). — Mit wasserfreiem Kaliumcarbonat entsteht Lactid (B., W.A.).

Chlorid  $C_3H_5OClBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot COCl$ . *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Phosphor-trichlorid auf 3 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Brom-propionsäure (COLLET, *Bl.* [3] 15, 717). — Flüssig.  $K_p$ : 131–133°.  $D_{11}^{20}$ : 1,697.

Bromid  $C_3H_5OBr_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot COBr$ . *B.* Aus Propionylbromid und Brom bei 100° (KASCHIRSKY, *Jk.* 13, 81). Weiteres über Bildung s. S. 254 bei  $\alpha$ -Brom-propionsäure. —  $K_p$ : 154–155° (K.), 152–154° (korr.) (WEINIG, *A.* 280, 247).  $D_4^{20}$ : 2,0612 (WEINIG). — Gibt mit Zink in absolutem Äther Methylketen  $CH_3 \cdot CH : CO$  (STAUDINGER, KLEVER, *B.* 41, 906).

Amid,  $\alpha$ -Brom-propionamid  $C_3H_5ONBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Benzollösung von  $\alpha$ -Brom-propionylbromid (BISCHOFF, *B.* 30, 2312). — Blättchen (aus Benzol) oder platte Nadeln (aus Alkohol).  $F$ : 123° (BISCHOFF). Siedet unter 19 mm Druck bei 135° (nachdem zuvor ein Teil sublimiert ist) (BISCHOFF, BLOCH, *B.* 34, 1837). Ziemlich löslich in heißem Äther und Chloroform (BISCHOFF). — Gibt beim Erhitzen mit wäbr. oder alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von HCN und HBr Acetaldehyd (MOSSLER, *M.* 20, 71).

N-Oxymethyl- $\alpha$ -brom-propionsäureamid, N-Methylol- $\alpha$ -brom-propionamid  $C_4H_7O_2NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch schwaches Erwärmen von 3 g  $\alpha$ -Brom-propionamid mit 1,5 g Formaldehyd-Lösung (von 41,18%), 1,5 g Wasser und 1,5 g konz. Salzsäure (EINHORN, LADISCH, *A.* 343, 281; E., D. R. P. 162395; *C.* 1905 II, 728). — Prismatische Nadeln (aus Benzol).  $F$ : 93–95°. — Spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab.

Bis-[ $\alpha$ (?) -brom-propionyl]-amin  $C_6H_8O_2NBr_2 = (CH_3 \cdot CHBr \cdot CO)_2NH$  (?). *B.* Beim Zerfließen des  $\alpha$ -Brom-propionsäureimidbromids an feuchter Luft (ENGLER, *A.* 142, 68, 71). — Nadeln (aus heißem Wasser).  $F$ : 148°. Fängt bei 152° an sich zu zersetzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser.

$\alpha$ (?) -Brom-propionsäureimidbromid  $C_3H_5NBr_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr : NH$  (?). *B.* Durch Einw. von Brom auf Propionitril im geschlossenen Rohr bei 100° (ENGLER, *A.* 133, 142; 142, 66). — Krystalle.  $F$ : 64°. Fängt bei 72° an zu sublimieren, wobei teilweise Zersetzung eintritt. Zerfließlich. — Zersetzt sich an feuchter Luft unter Bildung von HBr,  $NH_4Br$  und Bis- $\alpha$ -brompropionyl-amin  $[CH_3 \cdot CHBr \cdot CO]_2NH$ .

3-Brom-propionsäure-(1),  $\beta$ -Brom-propionsäure  $C_3H_5O_2Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Jod-propionsäure und Brom (v. RICHTER, *Z.* 1868, 450). Durch Erhitzen von Hydracrylsäure mit Bromwasserstoffsäure ( $D$ : 1,49) (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 227). Aus Acrylsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 100° (LINNEMANN, *A.* 163, 96; LOSSEN, KOWSKI, *A.* 342, 128). Durch Oxydation von  $\beta$ -Brom-propionaldehyd mit Salpetersäure ( $D$ : 1,48) (LEDERER, *J. pr.* [2] 42, 384; MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 158). — Tafeln.  $F$ : 62,5°; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (LEDERER). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $9,8 \times 10^{-5}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 650). — Liefert bei der Zersetzung mit Wasser und Basen Acrylsäure und Hydracrylsäure, und zwar mit Wasser oder verdünnter Natronlauge vorwiegend Hydracrylsäure, mit konz. Natronlauge vorwiegend Acrylsäure (LOSSEN, KOWSKI, *A.* 342, 128; vgl. MOUREU); Geschwindigkeit und quantitativer Verlauf dieser Reaktion unter verschiedenen Bedingungen: Lo., K.

Äthylester  $C_5H_8O_2Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Veresterung von  $\beta$ -Brom-propionsäure (LEDERER, *J. pr.* [2] 42, 384; BARTHE, *C. r.* 118, 1268). —  $K_{p_{20}}$ : 135–136° (geringe Zersetzung) (BARTHE);  $K_{p_{40-50}}$ : 89° (LEDERER);  $K_{p_{11-12}}$ : 69–70° (EMERY, *B.* 24, 282).

**3-Chlor-2-brom-propansäure-(1)**,  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -brom-propionsäure  $C_3H_4O_2ClBr = CH_2Cl \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $CH_2Cl \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot OH$  durch Oxydation mit Salpetersäure (HENRY, *B.* 7, 757; *C.* 1906 II, 1551; *R.* 26, 154). — Krystalle. *F.* 43°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Entwickelt bei der Destillation Halogenwasserstoff. Mit alkoholischer Kalilauge entstehen Chlorwasserstoff und  $\alpha$ -Brom-acrylsäure.

**2-Chlor-3-brom-propansäure-(1)**,  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -brom-propionsäure  $C_3H_4O_2ClBr = CH_2Br \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $CH_2Br \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OH$  durch Oxydation mit Salpetersäure (HENRY, *B.* 7, 758; *C.* 1906 II, 1551; *R.* 26, 154). — Krystalle. *F.* 35°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Entwickelt bei der Destillation Halogenwasserstoff. Mit alkoholischer Kalilauge entstehen Bromwasserstoff und  $\alpha$ -Chlor-acrylsäure.

**Methylester**  $C_3H_5O_2ClBr = CH_2Br \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und HCl (HENRY, *C.* 1906 II, 1551; *R.* 26, 156). — *Kp*<sub>761</sub>: 185°. *D*<sub>17</sub>: 1,645.

**Äthylester**  $C_3H_5O_2ClBr = CH_2Br \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Säure mit Äthylalkohol und HCl (HENRY, *C.* 1906 II, 1551; *R.* 26, 156). — *Kp*: 194–195°. *D*<sub>18</sub>: 1,575.

**2,3-Dichlor-2 oder 3-brom-propansäure-(1)**,  $\alpha,\beta$ -Dichlor- $\alpha$  oder  $\beta$ -brom-propionsäure  $C_3H_3O_2Cl_2Br = CH_2Cl \cdot CClBr \cdot CO_2H$  oder  $CHClBr \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha,\beta$ -Dichlor-acrylsäure mit Bromwasserstoffsäure (von 60%) auf 110° (MABERY, SMITH, *B.* 22, 2660). — Schiefe Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). *F.* 75–76°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff.

**2,3,3-Trichlor-3-brom-propansäure-(1)**,  $\alpha,\beta,\beta$ -Trichlor- $\beta$ -brom-propionsäure  $C_3H_2O_2Cl_3Br = CCl_2Br \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -brom-acrylsäure in Chloroform an der Sonne (MABERY, *Am.* 9, 1). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). *F.* 83–84°. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. — Wird durch Alkalien leicht gespalten in HBr und  $\alpha,\beta,\beta$ -Trichlor-acrylsäure. —  $KC_3HO_2Cl_3Br + 2H_2O = (KA + 2H_2O)$ . Tafeln. —  $Ca\bar{A}_2$ . Schiefe Prismen. —  $Ba\bar{A}_2$ . Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser.

**2,2,3,3-Tetrachlor-3-brom-propansäure-(1)**,  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrachlor- $\beta$ -brom-propionsäure  $C_3HO_2Cl_4Br = CCl_2Br \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Brompropionsäure (MABERY, *Am.* 6, 155). — Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Wenig löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff und Chloroform. — Die Salze sind äußerst unbeständig.

**2,2-Dibrom-propansäure-(1)**,  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-propionsäure  $C_3H_4O_2Br_2 = CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-propionsäure und Brom im Druckrohr (FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 72; vgl. MÜNDER, TOLLENS, *A.* 167, 238). Neben  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-propionsäureäthylester, Äthylbromid und HBr beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 180–200° (EPSTEIN, *C. r.* 124, 688). — *Darst.* 8 g Propionsäure werden mit 18 g Brom 24 Stunden lang auf 190–220° erhitzt, der gebildete Bromwasserstoff wird ausgelassen und der Röhreninhalt mit weiteren 18 g Brom 2 Tage lang auf 220° erhitzt; zur Reinigung wird die Säure zunächst zwecks Befreiung von Bromwasserstoff in Schalen auf 100° erwärmt, dann in einem Trichter über Wasser unter eine Glocke gebracht, wobei die Beimengungen Wasser anziehen und abfließen (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 315). — Rhombische (HAUSHOFFER, *J.* 1881, 687) Tafeln. *F.* 61° (PH., To.). Siedet unter geringer Zersetzung zwischen 200° und 221° (PH., To.). *Kp*<sub>30</sub>: 126° (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 75, 479). Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25°:  $k = 3.3 \times 10^{-2}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 651). Lösungs- und Neutralisationswärme: TANATAB, *ZK.* 24, 365. —  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-propionsäure wird von Zink und Schwefelsäure zu Propionsäure reduziert (PH., To., *A.* 171, 326). Beim Kochen mit Silberstaub und Benzol entsteht Dimethylmaleinsäureanhydrid (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 836).  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-propionsäure liefert beim anhaltenden Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge je nach den Bedingungen  $\alpha$ -Brom-acrylsäure (PH., To., *A.* 171, 334) oder  $\beta$ -Äthoxy-acrylsäure (MERZ; s. OTTO, *B.* 23, 1108; vgl. ferner: CLAISEN, *B.* 31, 1020; TSCHITSCHIBABIN, *J. pr.* [2] 73, 336). Beim Erwärmen von  $\alpha,\alpha$ -dibrom-propionsäurem Silber mit Wasser entstehen Brenztraubensäure,  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-propionsäure und AgBr (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 235). Bei Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Silbercarbonat auf 1 Mol.-Gew.  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-propionsäure in Wasser wird glatt Brenztraubensäure gebildet (B., O.). Bei der Zersetzung durch Wasser oder Natronlauge treten auf:  $\alpha$ -Brom-acrylsäure, Brenztraubensäure und zuweilen etwas „ $\alpha$ -Acrylkolloid“<sup>1)</sup> ( $C_3H_4O_2$ )<sub>x</sub> (vgl. WAGNER, TOLLENS, *A.* 171, 356) [schwach gelbe

<sup>1)</sup> „ $\beta$  Acrylkolloid“ ( $C_3H_4O_2$ )<sub>x</sub> s. bei  $\alpha$ -Brom-acrylsäure (Syst. No. 163); „ $\gamma$ -Acrylkolloid“ ( $C_3H_4O_2$ )<sub>x</sub> s. bei  $\alpha$ -Brom-acrylsäureäthylester.

Masse. Trocken völlig unlöslich; wird durch Kochen mit Wasser aufgequellt und ist dann löslich in Alkali. Die Lösung in viel Natronlauge wird nicht durch Schwefelsäure gefällt. Beim Ausäthern der angesäuerten Lösung und Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein Sirup, dessen wäbr. Lösung mit Phenylhydrazin Brenztraubensäurephenylhydrazon und Acetylen liefert] (LOSSEN, KOWSKI, A. 342, 130, 136). Quantitativer Verlauf dieser Reaktion unter verschiedenen Bedingungen: LOSSEN, KOWSKI.  $\alpha$ -Dibrom-propionsäure wandelt sich beim längeren Erhitzen mit rauch. Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° in  $\beta$ -Dibrom-propionsäure um (PH., To., A. 171, 337). Esterifizierungskonstante: SUDB., LLOYD.

Salze: PHILIPPI, TOLLENS, A. 171, 319. — Die Salze sind ziemlich beständig; sie können mit Ausnahme des Ammonium- und Silbersalzes (im Gegensatz zu den Salzen der  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibrom-propionsäure) bei 60–80° ohne Zersetzung getrocknet werden und lassen sich gut umkristallisieren. —  $NH_4C_3H_5O_2Br_2 + \frac{1}{2}H_2O (= NH_4\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O)$ . Blättchen. —  $Na\bar{A}$ . Blätter. —  $K\bar{A} + H_2O$ . Rechtwinkelige Prismen. —  $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$ . —  $Sr\bar{A}_2 + 6H_2O$ . —  $Ba\bar{A}_2 + 9H_2O$ . Nadeln, löslich in Alkohol und Wasser.

Methylester  $C_3H_5O_2Br_2 = CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einleiten von HCl in die Lösung von  $\alpha$ -Dibrom-propionsäure in Methylalkohol (PHILIPPI, TOLLENS, A. 171, 319). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Kp: 175–179°. D°: 1,9043; D<sup>12</sup>: 1,8973.

Äthylester  $C_4H_7O_2Br_2 = CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Kp: 190–191°; D°: 1,7728; D<sup>12</sup>: 1,7536 (PHILIPPI, TOLLENS, A. 171, 324).

Propylester  $C_6H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$ . Kp: 200–204°; D°: 1,6842; D<sup>12</sup>: 1,6632 (PHILIPPI, TOLLENS, A. 171, 324).

Isobutylester  $C_7H_{12}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$ . Kp: 213–218°; D°: 1,6008; D<sup>12</sup>: 1,5778 (PHILIPPI, TOLLENS, A. 171, 324).

2,3-Dibrom-propionsäure-(1),  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibrom-propionsäure  $C_3H_4O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von  $\beta$ - $\gamma$ -Dibrom-propylalkohol  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot OH$  mit Salpetersäure (MÜNDE, TOLLENS, A. 167, 226). Durch Oxydation von Acroleindibromid  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHO$  mit konz. Salpetersäure (LINNEMANN, PENL, B. 8, 1098). Aus Acrylsäure und Brom (CASPARY, TOLLENS, A. 167, 256). Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-acrylsäure oder  $\alpha$ -Dibrom-propionsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (PHILIPPI, TOLLENS, A. 171, 337). — Darst. Man bringt zu 50 g  $\beta$ - $\gamma$ -Dibrom-propylalkohol ein Gemisch von 70 g konz. Salpetersäure (D: 1,4) und 30 g rauchender Salpetersäure, erwärmt sehr schwach (MÜNDE, TOLLENS, A. 167, 226; CASPARY, TOLLENS, A. 167, 241) und sorgt bei Eintritt der Reaktion durch genügende Kühlung dafür, daß sie nicht zu heftig wird (BILLMANN, J. pr. [2] 61, 221; WINTERSTEIN, KÜNG, H. 59, 145), oder man läßt das Reaktionsgemisch von Anfang an erst einige Stunden in Eiswasser, dann über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen (KÖHLER, Am. 42, 381); man dampft Wasser und anorganische Säure zunächst unter gewöhnlichem, dann unter vermindertem Druck ab und reinigt die  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibrom-propionsäure durch fraktionierte Vakuumdestillation (KÖHLER). —  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibrom-propionsäure krystallisiert in zwei monoklinen Formen (v. ZEPHAROVICH, J. 1878, 693; HAUSHOFER, J. 1881, 687), die in einer geschmolzenen Probe der Säure willkürlich durch Berühren mit zurückbehaltenen Mengen der beiden Krystallformen hervorgerufen werden können (MÜNDE, TOLLENS, A. 167, 227; CASPARY, TOLLENS, A. 167, 257). Die stabile Form bildet Tafeln und schmilzt bei 64°. Die metastabile Form entsteht, wenn man die stabile Form über ihren Schmelzpunkt erhitzt und wieder erstarren läßt; sie bildet Prismen, schmilzt bei 51° und geht mit der Zeit in die stabile Form über (LINNEMANN, PENL, B. 8, 1099; TOLLENS, B. 8, 1450, 1452). Wärmeentwicklung bei der Umwandlung der bei 51° schmelzenden Form in die bei 64° schmelzende Form: TANATAR, Ж. 24, 616.  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibrom-propionsäure siedet zwischen 220° und 240° unter Zersetzung (MÜNDE, TOLLENS, A. 167, 228; PHILIPPI, TOLLENS, A. 171, 318); Kp<sub>20</sub>: 160° (KÖHLER). Leicht löslich in Alkohol (M., To.), löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff (LINNEMANN, PENL). 1 Tl. Wasser löst bei 11° 19,45 Tle. Säure; 1 Tl. Äther löst bei 10° 3,04 Tle. (M., To.). Molekulare Lösungswärme für die Lösung in Wasser: –3,967 Cal. (TANATAR). Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25°:  $k = 6,7 \times 10^{-3}$  (WALDEN, Ph Ch. 10, 651). Molekulare Wärmetönung bei der Neutralisation durch Kali: 15,43 Cal. (TANATAR). —  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibrom-propionsäure gibt mit Zink, Magnesium, Aluminium oder Zinnchlorür (CASPARY, TOLLENS, A. 167, 241; BILLMANN, J. pr. [2] 61, 222) und Wasser, ferner beim Kochen mit wäbr. Jodkaliumlösung (v. ZOTTA, A. 192, 102) Acrylsäure. Liefert mit alkoholischer Kalilauge leicht  $\alpha$ -Brom-acrylsäure (WAGNER, TOLLENS, A. 171, 341; vgl. PHILIPPI, TOLLENS, A. 171, 336; WALLACH, A. 193, 57; ERLENMEYER, B. 14, 1867; HAUSHOFER, J. 1881, 690; OTTO, BECKURTS, B. 18, 245); bei zu heftiger Einw. entsteht dagegen „ $\alpha$ -Acrylkolloid“  $(C_3H_3O_2)_x$  (s. o. bei  $\alpha$ -Dibrom-propionsäure) (W., To., A. 171, 342, 356; vgl. OTTO, BECKURTS, B. 18, 241 Anm. 2; LOSSEN, KOWSKI, A. 342, 133, 136). Bei längerem Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge entweicht Acetylen (MAUTHNER, SUIDA,

M. 2, 115). Das Silbersalz gibt beim Erwärmen mit Wasser  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  und  $\text{AgBr}$  (BECKURTS, OTTO, B. 18, 236; vgl. LOSSEN, KOWSKI, A. 342, 135). Bei Einw. von 1 Mol.-Gew. Silberoxyd auf 1 Mol.-Gew.  $\alpha\beta$ -Dibrom-propionsäure in Wasser entsteht Glycerinsäure (B., O., B. 18, 238; LO., K.). Bei der Zersetzung von  $\alpha\beta$ -Dibrom-propionsäure mit Wasser oder Natronlauge treten auf:  $\alpha$ -Brom-acrylsäure, Glycerinsäure und zuweilen etwas Brenztraubensäure, Acrylkolloid, Kohlensäure und Acetylen (LOSSEN, KOWSKI, A. 342, 136); Geschwindigkeit und quantitativer Verlauf dieser Reaktion unter verschiedenen Bedingungen: LOSSEN, KOWSKI.

Salze: MÜNDEB, TOLLENS, A. 167, 230. — Die Salze sind wenig beständig; sie scheiden beim Erhitzen auf  $60-80^\circ$  sowie beim Versuch, sie umzukristallisieren, leicht Metallbromid ab (MÜNDEB, TOLLENS; vgl. PHILIPPI, TOLLENS, A. 171, 319). —  $\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}_2$  (=  $\text{NH}_4\bar{\text{A}}$ ). Blättchen. — KÄ. —  $\text{Ag}\bar{\text{A}}$ . Mikroskopische Blättchen. —  $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{Sr}\bar{\text{A}}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Methylester  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Durch Sättigen einer Lösung von  $\alpha\beta$ -Dibrom-propionsäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (MÜNDEB, TOLLENS, A. 167, 229). —  $\text{Kp}_{760}$ :  $203^\circ$  (M., To.);  $\text{Kp}$ :  $205,8^\circ$  (korr.);  $\text{D}^\circ$ : 1,9777 (WEGEB, A. 221, 85). Ausdehnung: WEGEB.

Äthylester  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Sättigen einer Lösung von  $\alpha\beta$ -Dibrom-propionsäure in Äthylalkohol mit Chlorwasserstoff (MÜNDEB, TOLLENS, A. 167, 230). —  $\text{Kp}_{760}$ :  $211-214^\circ$ ;  $\text{D}^\circ$ : 1,796;  $\text{D}^{20}$ : 1,777 (M., To.).  $\text{Kp}$ :  $214,6^\circ$  (korr.);  $\text{D}^\circ$ : 1,8279 (WEGEB, A. 221, 85). Ausdehnung: WEGEB. — Liefert bei der Behandlung mit Zink (CASPARY, TOLLENS, A. 167, 248) in Alkohol oder (nicht absolutem) Äther (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 43, 589) Acrylsäureäthylester. Bei der Einw. von Natriumäthylat entsteht  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (MICHAEL, Am. 9, 121; J. pr. [2] 60, 413; vgl. LEIGHTON, Am. 20, 145). Beim Erhitzen mit Phthalimidkalium wird eine Verbindung  $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Br})_2$  (dickflüssige Masse) gebildet (ANDREASCH, M. 26, 783).

Propylester  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ . Flüssig.  $\text{Kp}$ :  $233^\circ$  (korr.);  $\text{D}^\circ$ : 1,7014 (WEGEB, A. 221, 86). Ausdehnung: WEGEB.

Allylester  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ .  $\text{Kp}_{760}$ :  $215-220^\circ$ .  $\text{D}^\circ$ : 1,843;  $\text{D}^{20}$ : 1,818 (MÜNDEB, TOLLENS, A. 167, 230).

Chlorid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{OClBr}_2 = \text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COCl}$ . B. Aus  $\alpha\beta$ -Dibrom-propionsäure und Phosphorpentachlorid (E. FISCHER, B. 37, 2508 Anm.) in Phosphoroxychlorid unter Eiskühlung (KOHLEB, Am. 42, 382). Aus Acrylsäurechlorid und Brom in Chloroform (MOUREU, A. ch. [7] 2, 165). — Flüssig.  $\text{Kp}_{760}$ :  $71-73^\circ$  (E. F.);  $\text{Kp}_{77}$ :  $97-99^\circ$ ;  $\text{Kp}$ :  $191-193^\circ$  (teilweise Zers.);  $\text{D}^\circ$ : 2,181 (M.).

Amid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ONBr}_2 = \text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . B. Aus Acrylsäureamid und Brom in Chloroform (MOUREU, A. ch. [7] 2, 177). — F:  $130-133^\circ$ .

Nitril  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NBr}_2 = \text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CN}$ . B. Aus Acrylsäurenitril und Brom in Chloroform (MOUREU, A. ch. [7] 2, 189). — Heftig riechendes Öl.  $\text{Kp}_{760}$ :  $126-129^\circ$ .  $\text{D}^\circ$ : 2,161.

3,3-Dibrom-propionsäure-(1),  $\beta\beta$ -Dibrom-propionsäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Erhitzen von  $\beta$ -Brom-acrylsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (THOMAS-MAMERY, C. r. 118, 652). — Rhombische Prismen. F:  $71^\circ$ . — Wird von alkoholischer Kalilauge in HBr und  $\beta$ -Brom-acrylsäure zerlegt.

2,3-Dichlor-2,3-dibrom-propionsäuren-(1),  $\alpha\beta$ -Dichlor- $\alpha\beta$ -dibrom-propionsäuren  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2 = \text{CHClBr}\cdot\text{CClBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

a)  $\alpha\beta$ -Dichlor- $\alpha\beta$ -dibrom-propionsäure vom Schmelzp.  $94-95^\circ$   $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2 = \text{CHClBr}\cdot\text{CClBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Erwärmen von  $\alpha\beta$ -Dichlor-acrylsäure mit 1 Mol.-Gew. Brom auf  $100^\circ$  (HILL, MABERY, B. 14, 1679; Am. 4, 267). — Triklone (MELVILLE, B. 14, 1680; Am. 4, 268) Prismen (aus Schwefelkohlenstoff); F:  $94-95^\circ$ ; leicht löslich in Wasser, Alkohol oder Äther, etwas schwerer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzol (H., MA.). — Gibt mit Barytwasser  $\alpha\beta$ -Dichlor- $\beta$ -brom-acrylsäure  $\text{CClBr}\cdot\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (MABERY, Am. 9, 6) —  $\text{AgC}_3\text{HO}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ . Flache, gezackte Nadeln; leicht zersetzbar (H., MA.). —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{HO}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2)_2$ . Lange Nadeln (H., MA.).

b)  $\alpha\beta$ -Dichlor- $\alpha\beta$ -dibrom-propionsäure vom Schmelzp.  $118-120^\circ$   $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2 = \text{CHClBr}\cdot\text{CClBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus  $\alpha\beta$ -Dibrom-acrylsäure und Chlor im Sonnenlicht (HILL, MABERY, B. 14, 1680; Am. 4, 270; MABERY, Am. 9, 8). — Monokline (MELVILLE, B. 14, 1681; Am. 4, 271) Prismen (aus Schwefelkohlenstoff); F:  $118-120^\circ$ ; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, etwas schwerer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol (H., MA.). — Gibt mit Barytwasser  $\alpha\beta$ -Dichlor- $\beta$ -brom-acrylsäure  $\text{CClBr}\cdot\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (MABERY).

—  $AgC_3H_5O_2Cl_2Br_2$ . Prismen (H., MA.). —  $Ba(C_3H_5O_2Cl_2Br_2)_2 + 2H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H., MA.).

**2.3-Dichlor-3.3-dibrom-propionsäure-(1),  $\alpha,\beta$ -Dichlor- $\beta,\beta$ -dibrom-propionsäure**  $C_3H_5O_2Cl_2Br_2 = CClBr_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . B. Beim Einleiten von Chlor in  $\beta$ -Dibrom-acrylsäure  $CHBr_2 \cdot CH \cdot CO_2H$  bei 100° (MABERY, NICHOLSON, *Am.* 6, 166). — Schiefe Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 100°. Sublimiert langsam. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Gibt mit Barytwasser  $\alpha,\beta$ -Dichlor- $\beta$ -brom-acrylsäure  $CClBr \cdot CCl \cdot CO_2H$ . —  $KC_3H_5O_2Cl_2Br_2 + 2H_2O$ . —  $Ca(C_3H_5O_2Cl_2Br_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln.

**2.2.3-Tribrom-propionsäure-(1),  $\alpha,\alpha,\beta$ -Tribrom-propionsäure**  $C_3H_5O_2Br_3 = CH_2Br \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-acrylsäure und Brom (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 18; MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 99). Neben viel Oxalsäure bei der Oxydation von Acroleindibromid mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,42) (LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1098). Entsteht neben  $\alpha,\beta$ -Tribrom-propionaldehyd, wenn man Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) in eine auf 125° erwärmte Lösung von 1 Tl. Glycerin in 50 Th. konz. Schwefelsäure einfließen läßt (NIEMIŁOWICZ, *M.* 11, 87). Bei der Oxydation von  $\alpha,\beta$ -Tribrom-propionaldehyd durch  $HNO_3$  (NI.). — Monokline (BECKE, *M.* 2, 100) Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff) (MA., S.). F: 92° (MI., No.), 93° (LINNEMANN, PENL; NI.), 95° (MA., S.). Wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem (MI., No.), sehr leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol (MA., S.). — Zerfällt beim Erhitzen mit (2 Mol.-Gew.) alkoholischen Kalis (MA., S.) oder beim Stehen mit Barytwasser (HILL, ANDREWS, *B.* 14, 1676; *Am.* 4, 177) in HBr und  $\alpha,\beta$ -Dibrom-acrylsäure. Das Bariumsals spaltet sich beim Erhitzen mit Wasser auf 130° in  $CO_2$ ,  $BaBr_2$  und  $CHBr_2 \cdot CH_2$  (MA., S.).

$NaC_3H_5O_2Br_3 + 2H_2O$ . Krystalle, leicht löslich in Wasser (NI.). —  $Ba(C_3H_5O_2Br_3)_2 + aq$ . Scheidet sich beim Neutralisieren einer warmen alkoholischen Lösung der Säure mit  $BaCO_3$  in Nadeln ab (MA., S.). —  $Fe(C_3H_5O_2Br_3)_3$ . Gelblichroter Niederschlag (NI.).

**2.3.3-Tribrom-propionsäure-(1),  $\alpha,\beta,\beta$ -Tribrom-propionsäure**  $C_3H_5O_2Br_3 = CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha,\beta$ -Dibrom-acrylsäure und 4 Tln. höchst konz. Bromwasserstoffsäure bei 100° (HILL, *Am.* 3, 116; HILL, ANDREWS, *Am.* 4, 180). — Blättchen. F: 118°. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther, etwas weniger in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin (H., A.). — Zerfällt mit Barytwasser in HBr und  $\alpha,\beta$ -Dibrom-acrylsäure (H., A.). —  $AgC_3H_5O_2Br_3$ . Blättchen (H., A.). —  $Ca(C_3H_5O_2Br_3)_2 + 2H_2O$ . Nadeln. Sehr unbeständig. Zersetzt sich teilweise schon in kalter wäbr. Lösung (H., A.).

**3-Chlor-2.3.3-tribrom-propionsäure-(1),  $\beta$ -Chlor- $\alpha,\beta,\beta$ -tribrom-propionsäure**  $C_3H_5O_2ClBr_3 = CClBr_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -brom-acrylsäure mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 100° (MABERY, WEBER, *Am.* 4, 104). — Schiefe Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 102–103°; leicht löslich in Alkohol und Äther (M., W.). — Kaltes Barytwasser erzeugt  $\beta$ -Chlor- $\alpha,\beta$ -dibrom-acrylsäure (MABERY, LLOYD, *Am.* 6, 162), kochendes Barytwasser Chlordibromäthylen  $CClBr \cdot CHBr$  (MABERY, *Am.* 5, 255). Mit alkoholischer Kalilauge entsteht etwas Tribromacrylsäure (M.). Durch  $AgNO_3$  wird sofort  $AgCl$  gefällt (M., W.). —  $KC_3H_5O_2ClBr_3 (= K\bar{A}) + H_2O$ . Prismen, leicht löslich in kaltem Wasser (M., W.). —  $Ca\bar{A}_2$ . Nadeln (M., W.). —  $Ba\bar{A}_2$ . Schiefe Prismen. Ziemlich löslich in Wasser (M., W.).

**2.2.3.3-Tetrabrom-propionsäure-(1),  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrabrom-propionsäure**  $C_3H_5O_2Br_4 = CHBr_2 \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha,\beta$ -Dibrom-acrylsäure und Brom in Chloroform (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 108; HILL, *Am.* 3, 116; HILL, MABERY, *B.* 14, 1681; *Am.* 4, 264). — Tafeln (aus Ligroin) (MAU., S.); trikline Prismen (MELVILLE, *Am.* 4, 265) (aus Chloroform). F: 125,5–126° (MAU., S.; H., MAB.). Wenig löslich in Ligroin, leicht in heißem Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzol, sehr leicht in Alkohol und Äther (H., MAB.). — Wird von alkoholischer Kalilauge in HBr und Tribromacrylsäure zerlegt (MAU., S.; H., MAB.). Beim Kochen des Bariumsalses mit Wasser erfolgt Spaltung in  $CO_2$ , Tribromäthylen und  $BaBr_2$  (MAU., S.; H., MAB.). —  $AgC_3H_5O_2Br_4$ . Nadeln. Unbeständig (H., MAB.). —  $Ca(C_3H_5O_2Br_4)_2$ . Nadeln (H., MAB.). —  $Ba(C_3H_5O_2Br_4)_2 + 2H_2O$ . Nadeln (H., MAB.).

**2.3.3.3-Tetrabrom-propionsäure-(1),  $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -Tetrabrom-propionsäure**  $C_3H_5O_2Br_4 = CBr_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta,\beta$ -Dibrom-acrylsäure und Brom bei 100° (MABERY, ROBINSON, *Am.* 5, 251). — Schiefe Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 118–120°. Etwas löslich in heißem Wasser. — Mit alkoholischer Kalilauge entsteht Tribromacrylsäure. Beim Erwärmen

des Bariumsalses mit Wasser werden  $\text{CO}_2$ , Tribromäthylen und  $\text{BaBr}_2$  gebildet. —  $\text{KC}_3\text{HO}_2\text{Br}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Verliert das Krystallwasser über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{HO}_2\text{Br}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Prismen. Viel weniger löslich in kaltem Wasser als das Bariumsals. —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{HO}_2\text{Br}_4)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Flache Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

**2-Jod-propionsäure-(1),  $\alpha$ -Jod-propionsäure**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{I} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHI} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Propionsäure mit  $\frac{1}{4}$  Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid in 2 Mol.-Gew. Chloroform auf  $65^\circ$ , fügt in kleinen Portionen Chlorjod bis zum Auftreten der Jodfärbung hinzu und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (SERNOW, *JK.* 35, 962; *C.* 1904 I, 259; *B.* 36, 4393). Aus  $\alpha$ -Brom-propionsäure und Jodkalium in wäbr. Lösung bei  $50^\circ$  (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *B.* 41, 2855; vgl. SERNOW). Aus Milchsäure und  $\text{P}_2\text{I}_4$  (WICHELHAUS, *A.* 144, 352). — Nadeln. *F.*:  $44.5-45.5^\circ$  (S.),  $45.5^\circ$  (korr.) (A., G.).  $\text{Kp}_{763}$ :  $105^\circ$  (A., G.). Schwer löslich in Wasser, sonst meist sehr leicht löslich, außer in Petroläther (S.; A., G.). —  $\text{LiC}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{I} + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (S.). —  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{I})_2$ . Grüne Nadeln (S.). —  $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{I})_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (S.).

**Äthylester**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{I} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHI} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester und Magnesiumjodid in ätherischer Lösung (BOUROUX, TABOURY, *C. r.* 144, 1217; *Bl.* [4] 1, 910). —  $\text{Kp}_{38}$ :  $85^\circ$ .  $\text{D}^{17}$ : 1,662. — Liefert mit Anilinmagnesiumjodid in ätherischer Lösung  $\alpha$ -Jod-propionanilid (*B.*, *T.*, *C. r.* 144, 1438; *Bl.* [4] 1, 913).

**Chlorid**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{OClI} = \text{CH}_3 \cdot \text{CHI} \cdot \text{COCl}$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Jod-propionsäure und Thionylchlorid bei  $45-50^\circ$  (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *B.* 41, 2855). — Stechend riechendes Öl.  $\text{Kp}_{13}$ :  $51-53^\circ$ .  $\text{D}^{25}$ : 1,989.

**3-Jod-propionsäure-(1),  $\beta$ -Jod-propionsäure**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{I} = \text{CH}_2\text{I} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Glycerinsäure durch  $\text{P}_2\text{I}_4$  (BEILSTEIN, *A.* 120, 230; 122, 366; vgl. ERLÉNMEYER, *A.* 191, 284 Anm.; ROSENTHAL, *A.* 233, 16) oder durch eine starke, wäbr. Lösung von Jodwasserstoffsäure bei  $100^\circ$  (MOLDENHAUER, *A.* 131, 326). Durch Erhitzen von Hydracrylsäure mit destillierter Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr (WISLICENUS, *A.* 166, 35). Aus Acrylsäure und destillierter Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei  $130^\circ$  (LINNEMANN, *A.* 163, 96; WISLICENUS, *A.* 166, 1). Bei der Elektrolyse einer konz. Lösung von bernsteinsäurem Kalium (am + Pol) und einer KI-Lösung (am - Pol) (v. MILLER, HOFER, REINDEL, *B.* 28, 2436). — *Darst.* Man dampft die durch Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure resultierende Lösung ein, treibt die Salpetersäure auf dem Wasserbade, nimmt den gebildeten Sirup, der (neben anderen Produkten) Glycerinsäure enthält, mit Wasser zu einer Lösung vom spez. Gewicht 1,26 auf und gießt diese Lösung in Mengen von 30 ccm zu einzelnen Portionen von Jodphosphor, die zuvor im Reaktionskolben aus je 50 g Jod und 6,5 g frischem gelbem Phosphor dargestellt sind (vgl. dazu DE BARR, *Am.* 22, 334 Anm.); die Reaktion tritt entweder von selbst ein, oder sie wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet; in jedem Falle wird sie nach Ablauf der ersten stürmischen Einw. bis zum Aufhören der Entwicklung von Jodwasserstoff, den man durch Wasser absorbiert, durch Erwärmen auf dem Wasserbade [evtl. unter Zusatz von 0,2 g gelbem Phosphor zur Entfernung von freiem Jod (WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 210)] zu Ende geführt, worauf beim Erkalten  $\beta$ -Jodpropionsäure krystallisiert (V. MEYER, *B.* 19, 3294; 21, 24). SILBERRAD (*Soc.* 85, 611) läßt zur Darstellung von  $\beta$ -Jod-propionsäure aus Glycerinsäure unter Vermeidung der Herstellung von  $\text{P}_2\text{I}_4$  220 g gelben Phosphor auf ein Gemisch von 1 l roher Glycerinsäure (D: 1,26) und 1700 g Jod einwirken. Zur Reinigung der  $\beta$ -Jod-propionsäure vgl. WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 210. — Glasglänzende Krystallblätter (aus Wasser). *F.*:  $82^\circ$ ; äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem (BE.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $9 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 193). — Das Natriumsalz zersetzt sich bei Einw. des elektrischen Stromes nur langsam unter Bildung von freiem Jod und etwas Jodoform; außerdem entstehen an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Sauerstoff und ein nicht brennbares Gas (TRÖGER, EWERS, *J. pr.* [2] 58, 128). Jodwasserstoffsäure reduziert  $\beta$ -Jodpropionsäure (bei  $180^\circ$ ) zu Propionsäure (KEKULÉ, *A.* 131, 223), ebenso Natriumamalgam (MOLDENHAUER, *A.* 131, 328). Beim Erhitzen mit fein verteiltem Silber auf  $100-160^\circ$  wird Adipinsäure gebildet (WISLICENUS, *A.* 149, 221; vgl. W., *A.* 174, 301).  $\beta$ -Jod-propionsäure zerfällt beim Destillieren mit Bleioxyd (BEILSTEIN, *A.* 122, 372; WISLICENUS, *A.* 166, 2; WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 211) oder mit Natriumcarbonat und wenig Wasser (WÖHLK), sowie beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge (v. SCHNEIDER, ERLÉNMEYER, *B.* 3, 340) in HI und Acrylsäure. Beim Kochen mit viel Wasser (FITTIG, THOMSON, *A.* 200, 81) oder mit Kalkmilch (HEINTZ, *A.* 157, 298) werden Hydracrylsäure und wenig Acrylsäure gebildet. Beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser entsteht hauptsächlich Hydracrylsäure (SOKOLOW, *A.* 150, 167; WISLICENUS, *A.* 166, 6; BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 225; vgl. auch ERLÉNMEYER,

A. 191, 265, 285); über Nebenprodukte, die bei der Einw. von Silberoxyd auf  $\beta$ -Jodpropionsäure auftreten, vgl. WISLICENUS, A. 106, 36; 174, 292.  $\beta$ -Jod-propionsäure liefert beim Erhitzen mit Chlorwasser bezw. Bromwasser  $\beta$ -Chlor- bezw.  $\beta$ -Brom-propionsäure (v. RICHTER, Z. 1868, 450). Durch Umsetzung mit Silbernitrit entsteht  $\beta$ -Nitro-propionsäure (LEWKOWITSCH, J. pr. [2] 20, 169).  $\beta$ -Jod-propionsäure läßt sich durch Behandlung mit Cyanalkalium und nachfolgende Verseifung in Bernsteinsäure überführen (v. RICHTER, Z. 1868, 449; vgl. WICHELHAUS, A. 144, 353). — Abbau der  $\beta$ -Jod-propionsäure im Tierkörper: LUZZATTO, B. Ph. P. 7, 456.

**Methylester**  $C_4H_7O_2I = CH_2I \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Jod-propionsäure und Methylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (HENRY, C. r. 100, 116). —  $Kp_{760}$ : 188°. D<sup>7</sup>: 1,8408.

**Äthylester**  $C_5H_9O_2I = CH_2I \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -Jod-propionsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (LEWKOWITSCH, J. pr. [2] 20, 167; FITTIG, WOLFF, A. 216, 128; HENRY, C. r. 100, 116; OTTO, B. 21, 97) [beim Behandeln der  $\beta$ -Jod-propionsäure mit Alkohol und Salzsäure (vgl. WICHELHAUS, B. 1, 25; WISLICENUS, LIMPACH, A. 192, 129; HARRIES, LOTH, B. 29, 514) entsteht neben ihrem Äthylester  $\beta$ -Chlor-propionsäureäthylester (LEWKOWITSCH; FLÜRSCHHEIM, J. pr. [2] 68, 346)]. — Darst. Man löst 500 g  $\beta$ -Jod-propionsäure in 400 ccm Alkohol, fügt eine Mischung von 150 g  $H_2SO_4$  und 200 ccm Alkohol hinzu und läßt 4 Tage stehen; man mischt das Reaktionsprodukt mit 3 Vol. Wasser, zieht zweimal mit Äther aus, wäscht die ätherische Lösung zur Entfernung von Jod mit etwas schwefeliger Säure enthaltendem Wasser und fraktioniert unter vermindertem Druck (PERKIN, Soc. 85, 422 Anm.). — Siedet unter ganz geringer Zersetzung bei 200° (WICHELHAUS), 202° (FITTIG, WOLFF);  $Kp_{754}$ : 198–200° (geringe Zersetzung) (HENRY);  $Kp_{100}$ : 136° (PERKIN);  $Kp_2$ : 80° (HARR., LOTH). D<sup>8</sup>: 1,707 (HENRY); D<sup>15</sup>: 1,6789 (OTTO). — Gibt mit Natriumamalgam in Äther  $\beta$ -Quecksilber-dipropionsäureäthylester (E. FISCHER, B. 40, 387).

**Amid**  $C_4H_7ONI = CH_2I \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von wäbr. Ammoniak auf  $\beta$ -Jod-propionsäuremethylester (HENRY, C. r. 100, 117). — Tafeln. F: 100–101°. Leicht löslich in Wasser.

#### b) Nitroso-, Nitro- und Azido-Derivate.

**2-Nitroso-propionsäure-(1)-äthylester,  $\alpha$ -Nitroso-propionsäure-äthylester**  $C_4H_7O_2N = CH_2 \cdot CH(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von salpetriger Säure (aus arseniger Säure und konz. Salpetersäure) in eisgekühlten Methylacetessigsäureäthylester (SCHMIDT, WIDMANN, B. 42, 1891). — Dunkelblaue Flüssigkeit. D<sup>4</sup>: 1,141. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4207. — Die Lösung in Alkohol, Äther oder Benzol ist einige Zeit unverändert haltbar. Löst sich in Sodalösung unter Umlagerung in  $\alpha$ -Isonitroso-propionsäureäthylester (Syst. No. 279). Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd  $\alpha$ -Nitro-propionsäureäthylester. Wird durch Natriumamalgam und Wasser zum Alaninäthylester reduziert. Zeigt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

**2-Nitro-propionsäure-(1)-äthylester,  $\alpha$ -Nitro-propionsäure-äthylester**  $C_4H_7O_4N = CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Nitroisobernsteinsäurediäthylester in Äther durch 2%iges Natriumalkoholatlösung (ULFIANI, R. A. L. [5] 12 I, 442) oder durch konz. Natriumcarbonatlösung (LEY, HANTZSCH, B. 39, 3155). Aus  $\alpha$ -Nitroso-propionsäureäthylester durch 10%iges Wasserstoffsuperoxyd in schwach schwefelsaurer Lösung (SCHMIDT, WIDMANN, B. 42, 1893). — Farbloses Öl.  $Kp$ : 190–195°;  $Kp_{200}$ : 174° (U.);  $Kp_{20}$ : ca. 80° (L., H.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol (SCH., W.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4595 (SCH., W.). Elektrische Leitfähigkeit: LEY, HANTZSCH, B. 39, 3155. —  $NaC_4H_7O_4N$ . Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (U.), 205° (Zers.) (L., H.). Krystallisiert mit 1  $H_2O$  (U.). Die wäbr. Lösung reagiert alkalisch (L., H.).

**3-Nitro-propionsäure-(1),  $\beta$ -Nitro-propionsäure**  $C_4H_7O_4N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Schütteln einer abgekühlten wäbr. Lösung von  $\beta$ -Jod-propionsäure mit Silbernitrit (LEWKOWITSCH, J. pr. [2] 20, 169). — Kleine Schuppen (aus Chloroform). F: 66–67°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, leicht in warmem Chloroform, sehr wenig in kaltem, fast unlöslich in Ligroin (L.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,62 \times 10^{-4}$  (WALDEN, Ph. Ch. 10, 652). — Geht durch Reduktion mit Zinnchlorür in  $\beta$ -Amino-propionsäure über (L.). — Die Salze sind in Wasser leicht löslich, aber wenig beständig und gehen leicht in amorphe, unlösliche Modifikationen über (L.).

**Äthylester**  $C_5H_9O_4N = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -Jod-propionsäureäthylester und Silbernitrit (LEWKOWITSCH, J. pr. [2] 20, 167). — Ätherisch riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 161–165°.

**3.3-Dinitro-propansäure-(1),  $\beta,\beta$ -Dinitro-propionsäure**  $C_3H_4O_6N_2 = (O_2N)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifen ihres Nitrils mit konz. Salzsäure (MEISENHEIMER, SCHWARZ, B. 39, 2551). — Dickes grünliches Öl. Explodiert beim Erhitzen. — Das Kaliumsalz fällt aus Alkohol als gelber, flockiger, leicht zerfließlicher Niederschlag aus.

**Methylester**  $C_4H_6O_6N_2 = (O_2N)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methyllalkoholische Lösung des Kaliumsalzes des  $\beta,\beta$ -Dinitro-propionsäurenitrils (MEISENHEIMER, SCHWARZ, B. 39, 2550). — Öl. Zersetzt sich schon bei schwachem Erwärmen im Vakuum. —  $KC_4H_5O_6N_2$ . Hellgelbe Nadeln (aus Wasser + Methylalkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. In Lösung sehr leicht zersetzlich.

**Nitril**  $C_3H_3O_4N_3 = (O_2N)_2CH \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Das Kaliumsalz gewinnt man aus 1.1.1-Trinitro-äthan und Cyankalium in Methylalkohol (MEISENHEIMER, SCHWARZ, B. 39, 2548). — Gelbliche, niedrig schmelzende, zerfließliche Nadeln. Selbst im Vakuum nicht ohne Zersetzung destillierbar. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich in Wasser, Benzol und Chloroform. — Das Kaliumsalz gibt bei der Einw. von  $H_2O_2$  Cyanessigsäure. —  $KC_3H_2O_4N_3$ . Gelbe Blättchen (aus heißem Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die Lösungen zersetzen sich beim Kochen. —  $AgC_3H_2O_4N_3$ . Gelbliche Nadeln.

**3.3.3-Tribrom-2.2-dinitro-propansäure-(1),  $\beta,\beta,\beta$ -Tribrom- $\alpha,\alpha$ -dinitro-propionsäure**  $C_3HO_6N_2Br_3 = CBr_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Tribromphloroglucin durch Salpetersäure (BENEDIKT, A. 184, 255). — Darst. 5 g Tribromphloroglucin werden mit 30 ccm Salpetersäure (D: 1,4) übergossen; nach 12 Stunden werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und mit Salpetersäure gewaschen. — Schuppig-blättrige Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser. Wird beim Stehen mit Alkohol zersetzt. Unlöslich in Säure. — Zersetzt sich mit Wasser schon in der Kälte, sehr schnell beim Kochen, in Oxalsäure, Brompikrin und  $N_2O$  (?). Natriumamalgam bildet Blausäure, Oxalsäure und Methylamin. Die Salze sind höchst unbeständig.

**2-Azido-propansäure-(1), 2-Triazo-propansäure-(1),  $\alpha$ -Triazo-propionsäure**  $C_3H_5O_2N_3 = CH_3 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2H$ .

a) **1- $\alpha$ -Triazo-propionsäure**  $C_3H_5O_2N_3 = CH_3 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2H$ . B. Man bringt Brucin mit inaktiver  $\alpha$ -Triazo-propionsäure in Wasser zusammen, zerlegt das auskrystallisierende Brucinsalz der 1- $\alpha$ -Triazo-propionsäure mit Ammoniak und das so erhaltene Ammoniumsalz mit verdünnter Schwefelsäure (FORSTER, FIERZ, Soc. 93, 1862). — Farbloses Öl.  $D_4^{20}$ : 1,2293.  $[a]_D^{20}$ : -2,27°;  $[a]_D^{25}$ : -28,9° (in Äther; 4,1327 g in 25 ccm Lösung);  $[a]_D^{25}$ : +4,8° (in Wasser; 5,2136 g in 25 ccm Lösung). — Bei der Reduktion der wäßr. Lösung des Ammoniumsalzes mit Aluminiumamalgam entsteht d-Alanin.

**Äthylester**  $C_4H_7O_2N_3 = CH_3 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei 36-stündigem Stehen der ätherischen Lösung der 1- $\alpha$ -Triazo-propionsäure mit etwas überschüssigem Silberoxyd und einem großen Überschuß an Äthyljodid unter häufigem Umschütteln (FORSTER, FIERZ, Soc. 93, 1863). — Öl.  $Kp_5$ : 49°.  $D_4^{20}$ : 1,063.  $[a]_D^{20}$ : -18,2°.

**Amid**  $C_3H_5ON_3 = CH_3 \cdot CH(N_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 1- $\alpha$ -Triazo-propionsäureäthylester bei 6-stündigem Schütteln mit konz. wäßr. Ammoniak (FORSTER, FIERZ, Soc. 93, 1863). Weiße Nadeln (aus Benzol).  $P$ : 85°.  $[a]_D^{20}$ : +49,1° (in Wasser; 1,0175 g in 25 ccm Lösung);  $[a]_D^{20}$ : +100,1° (in Aceton; 0,8986 g in 20 ccm Lösung).

b) **dl- $\alpha$ -Triazo-propionsäure**  $C_3H_5O_2N_3 = CH_3 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2H$ . B. Man schüttelt die alkoholische Lösung des Äthylesters mit der wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. KOH (FORSTER, FIERZ, Soc. 93, 671). — Öl, das in fester Kohlensäure krystallinisch erstarrt; die Krystalle schmelzen bei 0° (Fo., Fl., Soc. 93, 671).  $Kp_3$ : 97,5° (FORSTER, MÜLLER, Soc. 95, 193).  $D_4^{20}$ : 1,2502 (Fo., M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante: PHILIP, Soc. 93, 926. — Läßt sich mittels Brucins in die optisch aktiven Komponenten spalten (FORSTER, FIERZ, Soc. 93, 1861). — Explodiert beim Erhitzen (Fo., Fl., Soc. 93, 671). Konz. Schwefelsäure zersetzt unter lebhafter Gasentwicklung (Fo., Fl., Soc. 93, 671). Zinnchlorür in Salzsäure spaltet Stickstoff ab (Fo., Fl., Soc. 93, 672). Beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali entsteht neben Stickstoff und Ammoniak eine bei 153° (Zers.) schmelzende Verbindung  $C_{10}H_{11}O_6N$  (?) (Fo., Fl., Soc. 93, 672). —  $AgC_3H_4O_2N_3$ . Weiße Nadeln (aus Wasser); schwer in Wasser löslich; explodiert beim Erhitzen (Fo., Fl., Soc. 93, 672).

**Äthylester**  $C_4H_7O_2N_3 = CH_3 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man erhitzt 100 g  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester in 50 g Alkohol mit 50 g in Wasser gelöstem Natriumazid unter Rückfluß (FORSTER, FIERZ, Soc. 93, 672). — Farbloses Öl.  $Kp_2$ : 46°; leicht mit Wasserdampf

flüchtig;  $D_4^{20}$ : 1,065 (Fo., Fl., Soc. 93, 672);  $D_4^{25}$ : 1,0583;  $n_D^{20}$ : 1,42610;  $n_D^{25}$ : 1,42857;  $n_D^{30}$ : 1,43994 (PHILIP, Soc. 93, 919). — Wird in feuchter ätherischer Lösung durch Aluminium-amalgam zu Alaninester reduziert (FORSTER, FIERZ, Soc. 93, 1864). Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure oder Zinnchlorür in Salzsäure  $\frac{2}{3}$  seines Stickstoffes als solchen ab (FORSTER, MÜLLER, Soc. 95, 199).

**Amid**  $C_3H_5ON_4 = CH_3 \cdot CH(N_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man schüttelt das Gemisch von  $\alpha$ -Tri-azo-propionsäureäthylester und Alkohol mit wäbr. Ammoniak (FORSTER, FIERZ, Soc. 93, 673). — Rechtwinklige Tafeln (aus Benzol). *F*: 79°. Die heiße wäbr. Lösung löst gelbes Quecksilberoxyd.

**3-Azido-propansäure-(1)-äthylester, 3-Triazo-propionsäure-(1)-äthylester,  $\beta$ -Tri-azo-propionsäure-äthylester**  $C_5H_9O_2N_3 = N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Jod-propionsäureäthylester in Alkohol mit Natriumazid in wenig Wasser (FORSTER, FIERZ, Soc. 93, 674). — Farbloses Öl. *Kp*: 62°; mit Wasserdampf flüchtig;  $D_4^{20}$ : 1,087 (Fo., Fl.);  $D_4^{25}$ : 1,0798;  $n_D^{20}$ : 1,43581;  $n_D^{25}$ : 1,43833;  $n_D^{30}$ : 1,45010 (PHILIP, Soc. 93, 919). — Spaltet bei der Einw. von Alkalien oder Ammoniak Stickstoffwasserstoffsäure ab (Fo., Fl.). Gibt mit alkoholischer Kalilauge Acrylsäure und Stickstoffwasserstoffsäure (Fo., Fl.).

#### *Schwefelanaloga der Propionsäure und ihre Derivate.*

**Thiopropionsäure**  $C_3H_5OS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot SH$  (Propanthiolsäure) bzw.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot OH$  (Propanthionsäure). *B.* Neben Triäthylcarbinol durch Einw. von Kohlenoxy-sulfid auf Äthylmagnesiumbromid in Äther und nachfolgende Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure (WEIGERT, B. 36, 1009). — Stechend schwefelartig riechendes Öl.

**S-Methylester**  $C_4H_7OS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Aus Propionylchlorid und  $Pb(S \cdot CH_3)_2$  (OBERMEYER, B. 20, 2922). — Widerlich riechendes Öl. *Kp*: 119–120°.

**O-Äthylester**  $C_5H_9OS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Propioniminoäthyläther und Schwefelwasserstoff in Äther (MATSUI, C. 1909 II, 423). — Gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. *Kp*: 128–130°.

**Amid**  $C_3H_7NS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$  bzw.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NH) \cdot SH$ . *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen von 5 Mol.-Gew. Propionamid mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentasulfid in 4–5 Tln. Benzol (HUBACHER, A. 259, 229). — Blättchen (aus Benzol). *F*: 41–43°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol. — Chloraceton erzeugt 4-Methyl-2-äthyl-thiazol  $C_6H_9NS$  (Syst. No. 4192).

**$\alpha,\alpha$ -Dichlor-thiopropionamid**  $C_3H_5NCl_2S = CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-propionitril und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von alkoholischem Ammoniak in der Kälte (TRÖGER, EWERS, J. pr. [2] 60, 520). — Blättrige Krystalle. *F*: 54° (Zers.). In kaltem Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich. — Zersetzt sich bald unter Bildung gelber, öligere Produkte.

**Propanthiolthionsäure, Äthancarbithionsäure, Dithiopropionsäure**  $C_3H_5S_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot SH$ . *B.* Man löst 11,2 g Magnesium mit 50 g Äthylbromid in ca. 200 ccm absol. Äther, tropft in die mit Eis gekühlte Lösung von Äthylmagnesiumbromid langsam 34,8 g Schwefelkohlenstoff, läßt 24 Stunden in Eis stehen und versetzt dann mit eiskalter Salzsäure (HOUBEN, POHL, B. 40, 1726). — Rotgelbes, faulig übelriechendes Öl. *Kp*: 48°.  $D_4^{20}$ : 1,12. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln. Mit Wasserdampf flüchtig. Schwer entflammbar. — Alkali- und Erdalkalisalze sind wasserlöslich. Die Salze mit Schwermetallen bilden intensiv gefärbte Niederschläge. —  $Pb(C_3H_5S_2)_2$ . Gelbe bis gelbgrüne Blättchen (aus Methylalkohol); schwärzt sich bei ca. 110°; schmilzt bei 140° bis 150° unter Dunkelbraunfärbung.

## 4. Carbonsäuren $C_4H_8O_2$ .

1. **Butansäure, Propan- $\alpha$ -carbonsäure, Äthyllessigsäure, *n*-Buttersäure, Buttersäure**  $C_4H_8O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

#### *Vorkommen.*

Frei in vielen tierischen Sekreten und Exkreten: im Schweiß (SCHOTTIN, J. 1852, 704); in der Fleischflüssigkeit (SCHERER, A. 69, 196); im Dickdarminhalte, in den festen Exkrementen (BRIEGER, B. 10, 1028); in der Flüssigkeit, welche die Laufkäfer von sich geben (PELOUZE, J. 1856, 716). Auch in manchen Pflanzen kommt freie Buttersäure vor,

so im ätherischen Öl der Wurmfarne (Aspidium filix mas.) (EHRENBERG, *Ar.* 231, 351). In gebundener Form findet sich Buttersäure in der Hundspetersilie (Aethusa cynapium L.) (POWER, TUTIN, *Am. Soc.* 27, 1469). Buttersäurehexylester und Buttersäureäthylester kommen im Öle der Früchte von *Heracleum giganteum* vor (FRANCHIMONT, ZINCKE, *B.* 4, 822; *A.* 163, 193; GUTZEIT, *A.* 177, 344). Die Früchte von *Pastinaca sativa* enthalten Buttersäureoctylester (RENESE, *A.* 166, 80). Als Glycerid findet sich Buttersäure in der Kuhbutter (CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras* [1823] 115; BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 268; LERCH, *A.* 49, 216; GRÜNZWEIG, *A.* 162, 215), jedoch nicht als Glycerintributyrin (CALDWELL, HURLEY, *Soc.* 95, 858).

### Bildungen.

**Biochemische Bildungen.** Die wichtigste Bildung besteht in der sogenannten „Buttersäuregärung“, welche durch verschiedene, meistens anaerobe oder fakultativ anaerobe Spaltpilze, wie *Bacillus butylicus* (FITZ), *Granulobacter saccharobutyricum* (BEIJERINCK), in kohlenhydrathaltigen Flüssigkeiten hervorgerufen wird. Außer Kohlenhydraten (Glykose, Rohrzucker, Milchsäure, Stärke usw.) werden auch Milchsäure (in neutraler Lösung), Glycerin, Erythrit, Mannit, Duleit und andere Verbindungen durch die Buttersäurebildner zu Buttersäure vergoren. Dieser Einw. von Buttersäurebakterien ist es zuzuschreiben, daß die eingeleitete Milchsäuregärung manchmal in Buttersäuregärung übergeht (vgl. PELOUZE, GÉLIS, *A. ch.* [3] 10, 434; *A.* 47, 243). Die Buttersäuregärung verläuft am besten zwischen 37° und 40° (FITZ, *B.* 11, 47, 53; BEIJERINCK, *C.* 1897 I, 330). Ausser der Buttersäure bilden sich bei der Buttersäuregärung verschiedene Nebenprodukte: Wasserstoff, Kohlendioxyd, Äthylalkohol, n-Butylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, n-Capronsäure, Milchsäure usw. (vgl. BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* 41, 1411). Zur Buttersäuregärung vgl.: FITZ, *B.* 9, 1348; 10, 276; 11, 42; 13, 1309; 17, 1188; DEHÉRAIN, MAQUENNE, *C. r.* 97, 803; BAGINSKY, *H.* 12, 462; GRIMBERT, *C.* 1894 I, 871; BAIER, *C.* 1895 I, 697; EMMERLING, *B.* 29, 2726; V. KLECKI, *C.* 1896 II, 253; BEIJERINCK, *C.* 1897 I, 330; SCHATTENFROH, GRASSBERGER, *C.* 1899 I, 1249; 1899 II, 1060; 1900 I, 777; BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* 41, 1411. Ausführlichere Literatur-Angaben findet man in: CZAPEK, *Biochemie der Pflanzen*, Bd. II [Jena 1905], S. 490–492. Außer den eigentlichen Buttersäurebakterien gibt es eine große Anzahl anderer Spaltpilze, welche Buttersäure neben anderen Produkten erzeugen. Hierher gehören verschiedene pathogene Bakterien (vgl. KERRY, FRÄNKEL, *M.* 11, 268; 12, 350; GRASSBERGER, *C.* 1903 II, 842) und besonders die fäulnisregenden Spaltpilze, welche außer den oben genannten Verbindungen auch Eiweißstoffe und ihre Abbauprodukte vergären. So entsteht Buttersäure aus Fibrin durch Streptokokken (EMMERLING, *B.* 30, 1863; vgl. auch WURTZ, *A.* 52, 291). Buttersäure bildet sich bei der Fäulnis von Casein (ILJENKO, LASKOWSKY, *A.* 55, 85; ILJENKO, *A.* 63, 268; NEUBERG, *C.* 1907 II, 266) und ist daher z. B. im Limburger Käse enthalten (ILJ., LASK.). Bei der Zersetzung von aktiver oder inaktiver Glutaminsäure durch Fäulnisbakterien (BRASCH, NEUBERG, *Bio. Z.* 13, 299; BRASCH, *Bio. Z.* 18, 380; NEUBERG, *Bio. Z.* 18, 431). Bei der ammoniakalischen Gärung von Glutaminsäure, neben anderen Produkten (EFFRONT, *C. r.* 148, 239; *C.* 1909 I, 1663; vgl. E., *C.* 1908 II, 548; D. R. P. 215531; *C.* 1909 II, 1709). Bei der Autolyse der Leber (MAGNUS-LEVY, *B. Ph. P.* 2, 275). — Buttersäure entsteht als Nebenprodukt bei der alkoholischen Gärung des Korns und der Kartoffeln und ist infolgedessen in sehr geringer Menge frei und als Ester im Korn- und Kartoffelfuselöl enthalten (K. WINDISCH, *Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamt* [Berlin] 8, 215, 228).

**Chemische Bildungen.** Buttersäure entsteht bei der Einw. der stillen elektrischen Entladung auf Alkoholdämpfe (LÖB, *Bio. Z.* 20, 134). Beim Erhitzen von Glycerin mit Ätzkali (HERTER, *B.* 11, 1167). Beim Erhitzen von Milchsäure mit Ätzkali, oder, in größerer Ausbeute, beim Erhitzen des milchsäuren Kalks mit Natronkalk (HOPPE-SEYLER, *H.* 2, 14; 3, 351). Beim Überleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumacetat und Natriumäthylat bei 205°:  $C_2H_5 \cdot ONa + CH_3 \cdot CO \cdot ONa + CO = NaC_2H_5O_2 + NaCHO_2$  (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 306). Beim Erhitzen von Essigsäureäthylester mit CaO in geschlossenem Rohr auf 250–280°, neben anderen Produkten (LJUBAWIN, *Ж.* 12, 134). Löst man Natrium in Essigsäureäthylester und behandelt das Produkt mit Äthyljodid, so entsteht Buttersäureäthylester, indem zunächst Äthylacetessigester  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  gebildet wird, welcher bei Gegenwart von Natriumäthylat teilweise in Buttersäureäthylester und essigsaures Natrium zerlegt wird (FRANKLAND, DUFFA, *A.* 138, 218; GEUTHER, *J.* 1868, 514; J. WISLICENUS, *A.* 186, 207). Aus Äthylacetanilid  $CH_3 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$  und Natriumäthylat bei 240–250° bildet sich Buttersäureäthylanilid, welches bei der Verseifung Buttersäure liefert (NEF, *A.* 318, 144). Der Äthylester entsteht bei der Elektrolyse der Lösung von Kaliumäthylmalonat  $KO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und Kaliumpropionat (am + Pol) und einer durch Zuleiten von Kohlensäure in ihrer Zusammensetzung konstant erhaltenen Lösung von Kaliumcarbonat (am – Pol) (v. MILLER, HOFER, *B.* 28, 2438), ferner (neben Adipinsäureester) bei der in gleicher Weise ausgeführten Elektrolyse der Lösung von Kaliumäthylsuccinat

$KO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und Kaliumacetat (v. M., H., B. 28, 2433). — n-Butylalkohol wird durch alkalische Permanganatlösung zu Buttersäure oxydiert (FOURNIER, C. r. 144, 333; vgl. Bl. [4] 5, 920). Buttersäure entsteht durch Reduktion von Crotonsäure mit Natriumamalgam (BULK, A. 139, 66; BAEYER, A. 251, 266), oder mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 190° (SABATIER, MAILHE, A. ch. [8] 16, 73). Beim Kochen von Tetrolsäure mit Natrium in methyllalkoholischer Lösung (ARONSTEIN, HOLLEMAN, B. 22, 1182). — Beim Erhitzen von Äthylmalonsäure (WISLICENUS, URECH, A. 165, 95). Beim Stehen einer mit Uranoxydnitrat versetzten wäßr. Lösung von Brenzweinsäure an der Sonne (SEEKAMP, A. 133, 253; WISBAR, A. 262, 232). Bei der Oxydation von Coniin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (BLYTH, A. 70, 89). Die Fette geben bei der Oxydation mit Salpetersäure Buttersäure (REDTENBACHER, A. 59, 49). Auch beim Ranzigwerden von Fetten und Ölen entsteht neben anderen Produkten Buttersäure (SCALA, C. 1898 I, 440; G. 38 I, 312). Buttersäure entsteht auch bei der Oxydation der Proteinstoffe mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chromsäure (GUCKELBERGER, A. 64, 68, 81). Buttersäure bildet sich ferner bei der trocknen Destillation von Holz, ist daher im rohen Holzessig enthalten (ANDERSON, J. 1866, 310; BARRÉ, J. 1869, 515; KRÄMER, GRODZKI, B. 11, 1356). Bei der trocknen Destillation der Braunkohlen, findet sich daher im Schmelzwasser der Braunkohlendestillation (ROSENTHAL, Z. Ang. 16, 221).

### Darstellung.

Man stellt die Buttersäure am besten durch die Buttersäuregärung von Kohlenhydraten oder von milchsaurem Calcium dar. Früher leitete man diese Gärung durch Zusatz von Fleisch oder Käse zu der Gärflüssigkeit ein, welcher man, um die entstehenden Säuren zu binden, Kreide zusetzte, und ließ das Gemisch bei 25–30° einige Wochen stehen (vgl. BENSCH, A. 61, 177; GRILLONE, A. 165, 127; PRIBRAM, J. 1879, 614). — Nach FITZ (B. 11, 52; 17, 1195) werden 100 g Kartoffelstärke mit 2 l Wasser von 40° übergossen, dazu 0,1 g phosphorsaures Kalium, 0,02 g schwefelsaure Magnesia, 1 g Salmiak, 50 g Calciumcarbonat und eine Spur Heuinfus gefügt; nach 10-tägigem Stehen bei 40° werden die entstandenen Calciumsalze mit Salzsäure zerlegt, die flüchtigen Säuren abdestilliert und fraktioniert. Ausbeute: 34,7 g Buttersäure. Den Heuinfus gewinnt man durch Bewegen einer Handvoll Heu in  $\frac{1}{4}$  l Wasser und 5 Minuten langes Kochen der abgeseihten Flüssigkeit (vgl.: BUCHNER, H. 9, 398; EMMERLING, B. 30, 451). — Zweckmäßig ist es, zur Einleitung der Buttersäuregärung die Reinkultur eines bestimmten Buttersäurebacteriums zu verwenden (vgl.: FITZ, B. 11, 53; BUCHNER, MEISENHEIMER, B. 41, 1411).

Zur *technischen Darstellung* der Buttersäure verwendet man Stärke (welche man zweckmäßig vorher wie bei der Alkoholbereitung mit Malz bei 57–60° einmaischet) oder Glykose, Rohrzucker, auch Abfälle der Zuckerfabrikation, besonders Melasse. Die Gärung erfolgt in großen Bottichen durch Zusatz einer Reinkultur ausgewählter Buttersäurebakterien, je nach dem Ausgangsmaterial mit oder ohne Zugabe einer Nährsalzlösung, bei 35–40°; man fügt jedem Ansatz 50–60% Kreide hinzu, filtriert nach 8–10 Tagen von überschüssigem Calciumcarbonat ab, dampft das Filtrat ein, zersetzt das Calciumbutyrat mit der berechneten Menge Schwefelsäure (66° Bé), destilliert die Buttersäure ab und reinigt sie durch Fraktionieren (SZAMEITAT, vgl. ULLMANN, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. III [Berlin, Wien 1916], S. 148). — Zur technischen Darstellung der Buttersäure wird auch die „ammoniakalische Gärung“ verwendet. Man vergärt Brennereischlempe oder Abfälle der Zuckerfabriken, welche reich an stickstoffhaltigen Substanzen sind, in stark alkalischer Lösung in Gegenwart von Aluminiumsalz durch Zusatz von Preßhefe oder Gartenerde bei 38–43° unter Lüftung. Aus 1000 kg Melasse erhält man auf diese Weise 95–120 kg flüchtige Säuren (Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure) (EFFRONT, C. r. 146, 780; 148, 239; C. 1908 II, 548; 1909 I, 1663; D. R. P. 215531; C. 1909 II, 1709).

Zur *Reinigung* führt man die oberflächlich fraktionierte Buttersäure am besten in den Äthylester über, welcher dann durch fraktionierte Destillation aus Kolonnenapparaten gereinigt und durch Kalkmilch in Calciumbutyrat verwandelt wird, worauf man durch Zerlegung mit Salzsäure die reine Buttersäure erhält (BANNOW, s. MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, II. Aufl., Bd. I, 1. Tl. [Leipzig 1907], S. 531, Anm. 6). Nach LIEBEN, ROSSI (A. 158, 146) löst man zur Reinigung die Buttersäure in Wasser, filtriert, neutralisiert mit Kalk, dampft die Lösung des Calciumsalzes ein, schöpft das sich dabei ausscheidende Calciumsalz ab und zerlegt es durch Salzsäure. Oder man fällt die Lösung des Calciumsalzes mit Soda, dampft das Filtrat ein, zerlegt das Natriumsalz mit Schwefelsäure und fraktioniert die rohe Buttersäure (GRILLONE, A. 165, 128).

### Physikalische Eigenschaften.

Flüssigkeit von essigsäureähnlichem und gleichzeitig ranzigem Geruch (PELOUZE, GÉLIS, A. ch. [3] 10, 445; LINNEMANN, A. 160, 228). Erstarrt bei –19° blättrig (LINNEMANN, A.

160, 228). F:  $-2^{\circ}$  bis  $+2^{\circ}$  (LINNEMANN),  $-4,5^{\circ}$  bis  $-2^{\circ}$  (ZANDER, A. 224, 63),  $-7,9^{\circ}$  (KOIT.) (SCHNEIDER, Ph. Ch. 22, 233). —  $Kp_{760,7}$ :  $163,2^{\circ}$  (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 146);  $Kp_{760,3}$ :  $161,5-162,5^{\circ}$  (BRÜHL, A. 203, 19);  $Kp$ :  $162,4^{\circ}$  (ZANDER, A. 224, 63);  $Kp$ :  $162,5^{\circ}$  (KOIT.) (LINNEMANN, A. 160, 228). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: KAHLBAUM, Ph. Ch. 26, 592.

$D_4^{20}$ : 0,9746 (ZANDER, A. 224, 63);  $D_{4,ac}^{20}$ : 0,9599;  $D_{4,ac}^{20}$ : 0,8983 (EIJKMAN, R. 12, 164);  $D_4^{20}$ : 0,9587 (BRÜHL, A. 203, 19);  $D_4^{20}$ : 0,9534;  $D_4^{20}$ : 0,9113 (FALK, Am. Soc. 31, 96).  $D_{100}^{100}$ : 1,2016 (THÖRNER, C. 1908 I, 2002);  $D_{100}^{100}$ : 0,8141 (R. SCHIFF, A. 220, 238). Ausdehnung: ZANDER, A. 224, 64; THÖRNER, C. 1908 I, 2002; FALK, Am. Soc. 31, 97.

Buttersäure ist oberhalb  $-3,8^{\circ}$  mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar; unterhalb dieser Temp. sind dagegen Gemische mit 25–60% Säure nicht homogen (FAUCON, C. r. 148, 1189). Wärmetönung beim Mischen mit Wasser: LÜDEKING, J. 1886, 217. Wird aus der wäbr. Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden (PELOUZE, GÉLIS, A. ch. [3] 10, 443). Spez. Gewichte von Buttersäure-Wasser-Gemischen: LÜDEKING, J. 1886, 216; DRUCKER, Ph. Ch. 52, 649, 651; GETMAN, WILSON, Am. 40, 478. Brechungsexponenten von Buttersäure-Wasser-Gemischen: GETMAN, WILSON, Am. 40, 478. Oberflächenspannung von Buttersäure-Wasser-Gemischen: DRUCKER, Ph. Ch. 52, 649; VON SZYSZKOWSKI, Ph. Ch. 64, 395. Viscosität von Buttersäure-Wasser-Gemischen: TRAUBE, B. 19, 885; TSAKALOTOS, C. r. 146, 1147, 1272. Spez. Wärme von Buttersäure-Wasser-Gemischen: LÜDEKING, J. 1886, 216. Veränderung der kritischen Lösungstemperatur für Wasser durch Zusätze: TIMMERMANS, Ph. Ch. 58, 194. Verteilung der Buttersäure zwischen Wasser und Benzol: KEANE, NARRACOTT, C. 1909 II, 2135. — Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, Soc. 83, 1428.

Ebullioskopisches Verhalten in Benzollösung: MAMELI, G. 33 I, 489. Molekulare Siedepunkterhöhung: 39,4 (BECKMANN, Ph. Ch. 57, 139).

$n_D^{20}$ : 1,39554;  $n_D^{20}$ : 1,40246;  $n_D^{20}$ : 1,40649 (LANDOLT, Ann. d. Physik 117, 382).  $n_D^{20}$ : 1,39811;  $n_D^{20}$ : 1,40512 (EIJKMAN, R. 12, 164).  $n_D^{20}$ : 1,39906 (SCHEIJ, R. 18, 182).  $n_D^{20}$ : 1,39578;  $n_D^{20}$ : 1,39789;  $n_D^{20}$ : 1,40691 (BRÜHL, A. 203, 19).  $n_D^{20}$ : 1,39582,  $n_D^{20}$ : 1,39777,  $n_D^{20}$ : 1,40271,  $n_D^{20}$ : 1,40685 (FALK, Am. Soc. 31, 96). Veränderungen der Brechungsindices pro Grad: FALK. — Absorptionspektrum: SPRING, R. 16, 1.

Viscosität: THORPE, RODGER, Transact. Royal Soc. (A) 185, 513. — Adsorption durch Kohle: FREUNDLICH, Ph. Ch. 57, 433.

Verdampfungswärme: BROWN, Soc. 83, 992. Molekulare Verbrennungswärme der flüssigen Buttersäure: 517,796 Cal. (LUGININ, J. 1885, 192), 524,4 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 111). Spez. Wärme: R. SCHIFF, A. 234, 322. — Kritische Temperatur: BROWN, Soc. 89, 313. — Magnetische Rotation: PERKIN, Soc. 45, 575.

Dielektrizitätskonstante: JAHN, MÖLLER, Ph. Ch. 13, 393; DRUDE, Ph. Ch. 23, 298, 309. Elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 298, 309. Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 8, 329; [8] 9, 133. — Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^{\circ}$ :  $1,49 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 175),  $1,52 \times 10^{-5}$  (FRANKE, Ph. Ch. 16, 483),  $1,66 \times 10^{-5}$  (KORTRIGHT, Am. 18, 369),  $1,54 \times 10^{-5}$  (BILLITZER, M. 20, 674),  $1,75 \times 10^{-5}$  (DRUCKER, Ph. Ch. 52, 642),  $1,45 \times 10^{-5}$  (BAUER, Ph. Ch. 56, 219). Leitfähigkeit und Dissoziation bei Verdünnungen von  $n/2$  bis  $n/2000$  und Temperaturen zwischen  $0^{\circ}$  und  $35^{\circ}$ : WHITE, JONES, Am. 42, 529. Dissoziationswärme: v. STEINWEHR, Ph. Ch. 38, 198. Grad der Farbveränderung von Methylorangefärbung als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, Ph. Ch. 57, 156. Affinitätsmessungen durch Inversion von Rohrzucker und durch Hydrolyse von Methylacetat: FICHTER, MÜLLER, A. 348, 257. Elektrisches Leitvermögen in verflüssigtem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff: ARCHIBALD, Am. Soc. 29, 1421. Leitfähigkeit unvollständig neutralisierter Buttersäure-Lösungen: BARMWATER, Ph. Ch. 56, 232. Elektrisches Leitungsvermögen des Lithium-, Natrium- und Kaliumsalzes: OSTWALD, Ph. Ch. 1, 104, 99, 102; 3, 175; des Magnesiumsalzes: WALDEN, Ph. Ch. 1, 532. Salzbildung der Buttersäure in alkoholischer Lösung: E. PETERSEN, C. 1906 II, 228.

#### Chemisches und biochemisches Verhalten der Buttersäure.

Beim Stehen einer mit Uranyl nitrat versetzten wäbr. Buttersäurelösung an der Sonne entstehen Kohlendioxyd und Propan (WISBAR, A. 262, 235). — Leitet man Buttersäuredämpfe über erhitztes Calciumcarbid, so erfolgt bei  $285^{\circ}$  Zerfall in Kohlendioxyd und Dipropylketon (HAEHN, B. 39, 1704; Ar. 244, 238). Bei der trocknen Destillation von buttersaurem Calcium wurden erhalten: Butyraldehyd, Methyl-propyl-keton, Äthyl-propyl-keton, Dipropylketon, ein Keton  $C_8H_{16}O$  vom Siedepunkt  $180^{\circ}$  und ein Keton  $C_{11}H_{22}O$  vom Siedepunkt  $222^{\circ}$  (CHANCELL, A. 52, 295; LIMPRICHT, A. 90, 111; 93, 241; 108, 185; FRIEDEL, A. 108, 125; vgl. NEF, A. 310, 334). Beim Destillieren von Buttersäure über Zinkstaub, der auf  $300-350^{\circ}$  erhitzt ist, entstehen: Wasserstoff, Kohlenoxyd, Propylen, Dipropylketon und ein Keton  $C_8H_{16}O$  vom Siedepunkt  $192-195^{\circ}$  (JAHN, M. 1, 703; B. 13, 2116; vgl. HEBERT,

*Bl.* [3] 29, 323). Beim Überleiten von Buttersäuredämpfen über Zinkstaub bei 330° entstehen zunächst Zinkbutyrat und Wasserstoff, dann Butyraldehyd und schließlich durch Zersetzung des Zinksalzes Dipropylketon und Kohlendioxyd (MAILHE, *Ch. Z.* 33, 242; *Bl.* [4] 5, 619; vgl. SENDERENS, *C. r.* 149, 214; *Bl.* [4] 5, 911). Beim Leiten von Buttersäuredämpfen über fein verteiltes Cadmium bei 270–280°, über gefälltes und getrocknetes Zinkoxyd oder Cadmiumoxyd bei 400° bzw. 370° bildet sich Dipropylketon; beim Leiten über fein verteiltes Nickel bei 270–280° hauptsächlich Propan und Kohlendioxyd neben etwas Butyraldehyd (MAILHE, *Ch. Z.* 33, 243, 253; *Bl.* [4] 5, 619, 621; vgl. SENDERENS, *C. r.* 149, 214; *Bl.* [4] 5, 911). Beim Leiten über wasserfreie Thorerde  $ThO_2$  bei 380–420° entsteht glatt Dipropylketon (SENDERENS, *C. r.* 148, 929; 149, 213; *Bl.* [4] 5, 483, 917). Ähnlich wirken  $UO_3$  und  $U_3O_8$ , während andere Metalloxyde weniger gute Katalysatoren sind (S.).

Bei der Elektrolyse einer wäbr., schwach angesäuerten Lösung von buttersaurem Kalium entstehen: Isopropylalkohol, Isopropylbutyrat, Hexan, Propylbutyrat und wesentlich Propylen (BUNGE, *Jk.* 21, 554; PETERSEN, *C.* 1897 II, 519; *Ph. Ch.* 33, 115). Natriumbutyrat liefert, bei Gegenwart von Natriumperchlorat der Elektrolyse unterworfen, neben gasförmigen Zersetzungsprodukten (Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Sauerstoff, ungesättigtem Kohlenwasserstoff) auch Hexan, Propylalkohol und Propionaldehyd (HOFER, MOEST, *A.* 323, 289).

Bei der Oxydation von Ammoniumbutyrat mit Wasserstoffsuperoxyd entstehen: Acetessigsäure, Aceton, Propionaldehyd, Acetaldehyd, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlendioxyd (DAKIN, *C.* 1908 I, 1160, 1259). Beim anhaltenden Kochen von Buttersäure mit starker Salpetersäure (D: 1.4) wird etwas Bernsteinsäure gebildet (DESSAIGNES, *A.* 74, 361; ERLÉNMEYER sen., SIGEL, BELLÉ, *A.* 180, 207). Beim Erhitzen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird Buttersäure zu Kohlendioxyd und Essigsäure oxydiert (GRÜNZWEIG, *A.* 182, 200; HECHT, *B.* 11, 1053). Beim Kochen von Buttersäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure treten Propylbutyrat und wenig Äthylbutyrat auf (VEIEL, *A.* 148, 164). Buttersäure wird von alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung zu Kohlendioxyd verbrannt (R. MEYER, *A.* 219, 241).

Beim Durchleiten von Chlor durch Buttersäure im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur und zuletzt bei 100° entstehen: Dichlorbuttersäure, Tetrachlorbuttersäure und Hexachloräthan (PELOUZE, GÉLIS, *A. ch.* [3] 10, 447; NAUMANN, *A.* 119, 120). — Buttersäure gibt mit konz. Schwefelsäure erst gegen 250° sehr geringe Mengen Kohlenoxyd (BISTREZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* 41, 1669). — Mit Natriumdisulfid entsteht eine krystallinische Verbindung (LOIR, *Bl.* [2] 32, 166).

Esterbildung mit Methylalkohol: SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* 87, 1852; SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* 93, 213; PETERSEN, *C.* 1906 II, 228; MICHAEL, ÖCHSLIN, *B.* 42, 322; mit Äthylalkohol: PETERSEN, *C.* 1906 II, 228; GOLDSCHMIDT, UDBY, *Ph. Ch.* 60, 745; mit Isobutylalkohol: GOLDSCHMIDT, *Z. El. Ch.* 15, 7. Geschwindigkeit der Reaktion mit Anilin und mit o-Toluidin mit und ohne Katalysator (Pikrinsäure): GOLDSCHMIDT, BRÄUER, *B.* 39, 97, 99.

Buttersäure wird in einer aus Mineralsalzen bestehenden Nährlösung von Hefen, Spalt- und Sproßpilzen als Kohlenstoffnahrung assimiliert, und zwar sowohl in 0,2%iger als 0,05%iger Lösung (BOKORNY, *C.* 1897 I, 327). — Giftwirkung: KARCZAG, *Z. B.* 53, 93.

#### *Analytisches.*

*Nachweis.* Charakteristisch für die Buttersäure ist ihr Calciumsalz, welches in heißem Wasser sich schwerer löst als in kaltem (s. u.). — Beim Erhitzen mit äthylschwefelsaurem Kalium tritt der Geruch des Buttersäure-äthylesters auf (CASTELLANA, *R. A. L.* [5] 14 I, 467; *G.* 36 I, 108). — Über den Nachweis der n-Buttersäure neben Isobuttersäure vgl. bei letzterer S. 290.

*Trennung* von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure: Man bindet die Säuren an Baryt und behandelt die trocknen Bariumsalze mit absolutem Alkohol, von welchem das ameisensaure Salz am wenigsten, das buttersaure am meisten gelöst wird (LUCK, *Fr.* 10, 185; vgl. indessen HABERLAND, *Fr.* 38, 220). Buttersaures Barium darf nicht oberhalb 80° getrocknet werden (WILCOX, *P. Ch. S.*, 11, 202). — Man dampft die Säuren mit Bleioxyd ein, löst den Rückstand in kaltem Wasser, erhitzt zum Kochen, filtriert das ausgeschiedene propionsaure Blei ab, entfernt aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelsäure, dampft die Lösung mit Zinkoxyd zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol; das ungelöste ameisensaure und schwefelsaure Zink trennt man durch Destillation mit Phosphorsäure. Die alkoholische Lösung des essigsauren und buttersauren Zinks wird zur Trockne eingedampft; nach Zusatz von Phosphorsäure werden die Säuren abdestilliert, durch Silbercarbonat in ihre Silbersalze übergeführt und letztere auf Grund ihrer verschiedenen

Löslichkeit in Wasser getrennt (HABERLAND, *Fr.* **38**, 225; vgl. LINNEMANN, *A.* **160**, 223). — Trennung der Buttersäure von der Essigsäure durch Darstellung der Amylester und fraktionierte Destillation der letzteren: HABERLAND, *Fr.* **38**, 223. — Über Trennung der Buttersäure von anderen Fettsäuren und ihre Bestimmung vgl. auch BUCHNER, MEISENHEIMER, *B.* **41**, 1416. — Bestimmung der Buttersäure neben Ameisensäure und Essigsäure in Edelbranntweinen: WINDISCH, *Zeitschr. f. Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel* **8**, 470.

Salzartige Verbindungen der Buttersäure mit Metalloxyden und Metallsalzen.

$\text{NaC}_4\text{H}_7\text{O}_2$  (CHEVREUL). Löslichkeit in siedendem Amylalkohol: 0,1%, in siedendem Aceton: 0,04% (HOLZMANN, *Ar.* **236**, 433). —  $\text{KC}_4\text{H}_7\text{O}_2$  (CHEVREUL). Prismen (aus absol. Alkohol) (WAHLFORSS, *B.* **22** Ref., 437). —  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (CHEVREUL; PELOUZE, GÉLIS, *A.* **47**, 249). Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in der Wärme, das zweite erst unter Zersetzung (P., G.). —  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallisiert triklin (ALTH, *A.* **91**, 176). —  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$  (VIARD, *C. r.* **139**, 287; *Bl.* [3] **31**, 1140; AVERY, *Am. Soc.* **28**, 1159). Ist nach WERNER (*B.* **40**, 4447) zu formulieren  $[\text{Cu}[(\text{AsO}_2)_2\text{Cu}]_3](\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_3$ . —  $\text{AgC}_4\text{H}_7\text{O}_2$ . Nadeln oder Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 0,413 Tle. Salz (GRÜNZWEIG, *A.* **162**, 203). 100 Tle. Wasser lösen bei 10° 0,419 Tle. Salz, bei 20° 0,485 Tle., bei 81° 1,1444 Tle. (RAUPENSTRAUCH, *M.* **6**, 588). 1 Tl. Salz löst sich in 202 Tln. Wasser bei 14°, in 72 Tln. beim Siedepunkt (LINNEMANN, *A.* **160**, 230). Zerfällt beim Glühen nach der Gleichung:  $8\text{AgC}_4\text{H}_7\text{O}_2 = 7\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (Buttersäure) +  $8\text{Ag} + 3\text{C} + \text{CO}_2$  (IWIG, HECHT, *B.* **19**, 241).

$\text{OBe}_4(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_6$ . Flüssig.  $\text{Kp}_{10}$ : 239°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. Wird durch siedendes Wasser zersetzt (LACOMBE, *C. r.* **134**, 772). — Beryllium-Acetat-Butyrat  $\text{OBe}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_4$  (TANATAR, KUROWSKI, *Ж.* **39**, 939; *C.* **1908 I**, 102). —  $\text{MgI}_2 + 6\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ . *B.* Durch Einw. von Buttersäure auf das Diätherat  $\text{MgI}_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (B. MENSCHUTKIN, *C.* **1906 II**, 1482; **1907 I**, 1733; *Z. a. Ch.* **54**, 93). Weiße zerfließliche Krystalle. *F.*: 68°. —  $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht lösliche Blättchen (PELOUZE, GÉLIS, *A.* **47**, 249). —  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{CaCl}_2 + 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von  $\text{CaCl}_2$  in Buttersäure über Kalk (LIEBEN, *M.* **1**, 926). Nadeln oder Krusten. —  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallisiert bei freiwilliger Verdunstung in Blättchen, aus kochenden Lösungen in Prismen (GRÜNZWEIG, *A.* **162**, 204). Die Löslichkeit des buttersauren Calciums in Wasser zeigt ein Minimum gegen 65–80° (vgl. HECHT, *A.* **213**, 73). Eine kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erwärmen; beim Erkalten wird sie wieder klar. 1 Tl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 14° in 3,5 Tln. Wasser (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* **161**, 177). 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 18,1 Tle. wasserfreies Salz (GRÜNZWEIG, *A.* **162**, 205). 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 19,4 Tle., bei 20° 17,56 Tle., bei 40° 15,92 Tle., bei 60° 15,05 Tle., bei 65–80° 15,0 Tle., bei 85° 15,04 Tle., bei 100° 15,81 Tle. wasserfreies Salz (HECHT, *A.* **213**, 72). 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 20,06 Tle., bei 20° 17,72 Tle., bei 40° 15,81 Tle., bei 60° 15,01 Tle., bei 65° 15,02 Tle., bei 80° 15,15 Tle., bei 100° 16,13 Tle. wasserfreies Salz (CHANCEL, PARMENTIER, *J.* **1887**, 1647). 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 20,31 Tle., bei 20,5° 17,92 Tle., bei 53,5° 15,73 Tle., bei 64° 15,35 Tle., bei 72° 15,42 Tle., bei 83° 15,25 Tle., bei 118° 18,12 Tle., bei 127° 19,82 Tle. wasserfreies Salz (DESZÁTHY, *M.* **14**, 252). 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 20,31 Tle., bei 20° 18,20 Tle., bei 40° 16,40 Tle., bei 60° 15,15 Tle., bei 65° 15,00 Tle., bei 70° 14,92 Tle., bei 75° 14,90 Tle., bei 80° 14,95 Tle., bei 100° 15,85 Tle. wasserfreies Salz (LUMSDEN, *Soc.* **81**, 356). Lösungswärme des Calciumbutyrats: CHANCEL, PARMENTIER, *J.* **1887**, 236. —  $\text{CaCl}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ . *B.* Beim Lösen von wasserfreiem Calciumchlorid in trockener Buttersäure (MENSCHUTKIN, *C.* **1906 II**, 1716; **1907 I**, 329). Blättchen. —  $\text{CaCl}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Durch Einw. von wenig Wasser auf eine gesättigte Auflösung von Calciumchlorid in Buttersäure (LIEBEN, *M.* **1**, 926). Krystallinischer Niederschlag. Verliert bei längerem Liegen über Schwefelsäure alles Wasser und 1 Mol. Buttersäure. — Doppelsalz aus Calciumbutyrat und Bleipropionat  $4\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 5\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Reguläre Krystalle (FITZ, SANSONI, *Z. Kr.* **6**, 78). —  $\text{Sr}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 39,2 Tle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG, *A.* **162**, 205). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$ . Über den Krystallwassergehalt finden sich folgende Angaben: Nach PELOUZE, GÉLIS, (*A.* **47**, 248) krystallisiert das Salz in Prismen mit  $4\text{H}_2\text{O}$ ; nach DESZÁTHY (*M.* **14**, 248) krystallisiert es bei 77° mit  $2\text{H}_2\text{O}$ ; nach HOLZMANN (*Ar.* **236**, 414) ist das lufttrockne Salz bereits wasserfrei. Die Löslichkeit des Bariumbutyrats in Wasser zeigt ein Minimum gegen 40° (DESZÁTHY, *M.* **14**, 249). 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 14° in 2,45 Tln. Wasser (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* **161**, 177). 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 37,42 Tle., bei 11° 36,59 Tle., bei 28,5° 36,05 Tle., bei 40° 35,82 Tle., bei 56° 37,12 Tle., bei 76° 41,40 Tle. wasserfreies Salz (DESZÁTHY, *M.* **14**, 249). Löslichkeit in absolutem Alkohol: HABERLAND, *Fr.* **38**, 221. —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 2\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$ . Reguläre Oktaeder (FITZ, *B.* **13**, 1314). —  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 10,7 Tle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG, *A.* **162**, 206). Die wäßr. Lösung scheidet beim Erwärmen ein basisches Salz ab.

$HO \cdot Sc(C_4H_7O_2)_2$ . Weiß, amorph. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. Leicht löslich in Alkohol (CROOKES, *C.* 1908 II, 385; 1909 I, 1145; *Z. a. Ch.* 61, 366). —  $Ce(C_4H_7O_2)_3$ . Krystalle (aus Alkohol) (WOLFF, *Z. a. Ch.* 45, 111). —  $Ce(C_4H_7O_2)_3 + 3 H_2O$ . Krystalle. 100 g wäbr., bei 15° gesättigter Lösung enthalten 3,406 g wasserfreies Salz; 100 g wäbr. bei 76,9° gesättigter Lösung enthalten 1,984 g wasserfreies Salz (WOLFF, *Z. a. Ch.* 45, 111).

$Pb(C_4H_7O_2)_2$ . Sehr langsam erstarrendes Öl (PELOUZE, GÉLIS, *A.* 47, 249; MARKOWNIKOW, *A.* 138, 371; BULK, *A.* 139, 67). —  $Pb(C_4H_7O_2)_4$ . *B.* In geringer Menge durch Lösen von Mennige in konz. Buttersäure (COLSON, *C. r.* 136, 677, 1664; *Bl.* [3] 31, 425). Durch Erhitzen von Bleitetraacetat mit der zehnfachen Menge n-Buttersäure im Vakuum auf dem Wasserbade (*C.*, *C. r.* 136, 1664; *Bl.* [3] 31, 425). Nicht krystallisierbare Masse. Wird durch Wasser unter Bildung von  $PbO_2$  und Buttersäure zersetzt (*C.*, *C. r.* 136, 677).

Hexaquoichrombutyrat  $[Cr(OH_2)_6](O \cdot CO \cdot C_3H_7)_3$ . *B.* Aus Dihydroxotetraquoichromsulfat  $[Cr(OH)_2(OH_2)_4]SO_4$  und Buttersäure (WERNER, *B.* 41, 3454). Silbergrauer kristallinischer Niederschlag. Leicht veränderlich. —  $UO_2(C_4H_7O_2)_2 + KC_4H_7O_2$ . Wird durch Wasser zersetzt (RIMBACH, *B.* 37, 485).

#### Umwandlungsprodukt unbekannter Konstitution aus Buttersäure.

Verbindung  $C_{13}H_{22}O_8$  bzw.  $(C_{13}H_{22}O_8)_x$ . *B.* Entstand, als eine bei 158—160° siedende Buttersäure-Fraktion lange Zeit dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt geblieben war (ALBO, *G.* 31 II, 473). — Amorphes, weißes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 220°, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. Löslich in Alkalien. Dreibasische Säure. —  $Ag_3C_{13}H_{19}O_8$ . Weißer unbeständiger Niederschlag. Löslich in Ammoniak. —  $Cu_3(C_{13}H_{19}O_8)_2$ . Flockiger hellgrüner Niederschlag.

#### Funktionelle Derivate der n-Buttersäure.

**Methylester, Methylbutyrat**  $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *V.* Im Holzöl (FRAPS, *Am.* 25, 37). — *B.* Beim Sättigen von 352 g Buttersäure in 128 g Methylalkohol mit Ch'orwasserstoff (YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1229). Aus Buttersäure, Methylalkohol und Schwefelsäure oder aus buttersaurem Silber und Methyljodid (GARTENMEISTER, *A.* 233, 267). —  $K_p$ : 102,0° (korr.) (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452);  $K_{p_{700}}$ : 102,3° (SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 12, 41);  $K_{p_{1113}}$ : 102—102,5° (R. SCHIFF, *A.* 220, 332). Dampfdruck: YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1232.  $D_4^{20}$ : 0,91939 (ELSÄSSER, *A.* 218, 314);  $D_4^{25}$ : 0,92006;  $D_4^{30}$ : 0,90577 (YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1231);  $D_4^{35}$ : 0,8982 (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10);  $D_4^{40}$ : 0,8054 (R. SCHIFF, *A.* 220, 332). Ausdehnung: ELSÄSSER, *A.* 218, 314.  $n_D^{20}$ : 1,38693;  $n_D^{25}$ : 1,39359;  $n_D^{30}$ : 1,39742 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* 122, 552). Oberflächenspannung, Kompressibilität: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, *A.* 223, 79. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, *A.* 234, 343; BROWN, *Soc.* 63, 993. Kritische Konstanten: YOUNG, THOMAS, *Soc.* 63, 1234, 1243. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* 24 II, 160. — Riecht nach Reinetten. Verwendung s. bei Buttersäureäthylester.

**Äthylester, Äthylbutyrat**  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Kochen der Buttersäure mit Äthylalkohol unter Zusatz von entwässertem Kupfersulfat und kleinen Mengen konz. Schwefelsäure (BOGOJAWLENSKY, NARBUTT, *B.* 38, 3350). Aus Silberbutyrat und Äthyljodid bei 100° (LINNEMANN, *A.* 160, 210). Durch Reduktion von Acetessigester mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel, neben anderen Produkten (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] 16, 78). — *Darst.* Aus Buttersäure und Äthylalkohol durch konz. Schwefelsäure (PELOUZE, GÉLIS, *A.* 47, 250; ferner SKAMEITAT in ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. III [Berlin und Wien 1916], S. 150). — Erstarrt unter -80° glasartig (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 233).  $F$ : -93,3° (GUTTMANN, *Am. Soc.* 29, 347).  $K_{p_{700}}$ : 119,5—120° (R. SCHIFF, *A.* 220, 111);  $K_{p_{700}}$ : 119,9° (SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 12, 41);  $K_{p_{1113}}$ : 114,1° (LANDOLT, *Ann. d. Physik* 122, 553);  $K_p$ : 120° (korr.) (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452).  $D_4^{20}$ : 0,89957 (ELSÄSSER, *A.* 218, 318);  $D_4^{25}$ : 0,7704 (R. SCHIFF, *A.* 220, 111);  $D_4^{30}$ : 0,8978 (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 161, 178);  $D_4^{35}$ : 0,8803;  $D_4^{40}$ : 0,8264 (FALK, *Am. Soc.* 31, 808);  $D_4^{45}$ : 0,8785 (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10). Ausdehnung: ELSÄSSER, *A.* 218, 318.  $n_D^{20}$ : 1,39271;  $n_D^{25}$ : 1,39927 (EIJEMAN, *R.* 12, 277);  $n_D^{30}$ : 1,39404;  $n_D^{35}$ : 1,40073;  $n_D^{40}$ : 1,40460 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* 122, 553).  $n_g$ : 1,39123;  $n_g$ : 1,39313;  $n_g$ : 1,39787;  $n_g$ : 1,40179. Veränderung des Brechungsindex mit der Temperatur pro Grad: FALK, *Am. Soc.* 31, 808. Oberflächenspannung, Kompressibilität: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, *A.* 223, 80. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, *A.* 234, 343; BROWN, *Soc.* 63, 993. Molekulare Verbrennungswärme des flüssigen Buttersäureäthylesters: 851,254 Cal. (LUGNIN, *A. ch.* [6] 8, 130). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576. Dielektrizitätskonstante:

DEUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; LOEWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 394. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 160. — Bei der Einw. von metallischem Natrium auf Buttersäure-äthylester entstehen Ester der Säuren  $C_6H_{10}O_2$ ,  $C_8H_{12}O_2$ ,  $C_{14}H_{24}O_4$ ,  $C_{16}H_{28}O_4$ , ein Natriumsalz  $NaC_{10}H_{18}O_2$  und kleine Mengen der Ketone  $C_7H_{14}O$ ,  $C_9H_{18}O$ ,  $C_{13}H_{26}O$  und  $C_{17}H_{34}O$  (BRÜCKMANN, *A.* **246**, 130, 144). Bei der Einw. von 2 At.-Gew. Natrium auf 1 Mol.-Gew. Ester in Gegenwart von trockenem Äther oder Benzol erhält man nach Zersetzung mit Eiswasser als Hauptprodukt Butyrolin  $C_4H_7 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ , neben etwas Dibutyl- (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **140**, 1594; *Bl.* [3] **35**, 631, 638). Bei Einw. von Natrium auf die absolut-alkoholische Lösung von Buttersäureäthylester entsteht n-Butylalkohol (Bo., *BL.* D. R. P. 164294; *C.* **1905** II, 1700). Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Barytwasser: TRAUTZ, VOLKMANN, *Ph. Ch.* **64**, 53. Hydrolyse durch Platinschwarz: NEILSON, *C.* **1904** I, 1633. Hydrolyse durch Pankreassaft: NEILSON, BROWN, *C.* **1904** I, 1634; MOREL, TERROINE, *C. r.* **149**, 236. — Buttersäureäthylester dient, wie auch der Methyl-, Isobutyl- und Isoamylester, zur Darstellung von künstlichem Rum und Fruchthähern. Seine alkoholische Lösung bildet das künstliche Ananasöl (vgl. ULLMANN'S ENZYKLOPÄDIE der technischen Chemie, Bd. III [Berlin und Wien 1916], S. 150; Bd. V [1917], S. 588).

[ $\beta$ -Chlor-äthyl]-ester  $C_6H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus Glykol, Buttersäure und Chlorwasserstoff bei 100° (SIMPSON, *A.* **113**, 119). — Kp: 190°.  $D_4^{20}$ : 1,0854.

Propylester, Propylbutyrat  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 30 g buttersaurem Silber mit 20 g Jod in Gegenwart von Porzellanscheiben bei 100° (SIMONINI, *M.* **14**, 84). Aus buttersaurem Silber und Propyljodid (LINNEMANN, *A.* **161**, 33) — Kp<sub>760</sub>: 142,7° (SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **12**, 41); Kp<sub>760</sub>: 143–144° (R. SCHIFF, *A.* **220**, 333).  $D_4^{20}$ : 0,89299 (ELSÄSSER, *A.* **218**, 322);  $D_4^{25}$ : 0,8789 (L., *A.* **161**, 33);  $D_4^{20}$ : 0,7461 (R. SCHIFF, *A.* **220**, 333). Ausdehnung: ELSÄSSER, *A.* **218**, 322. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, *A.* **223**, 80. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, *A.* **234**, 344; BROWN, *Soc.* **83**, 994. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 166.

Isopropylester, Isopropylbutyrat  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus buttersaurem Silber und Isopropyljodid (SILVA, *A.* **153**, 135). — Kp: 128°; spez. Gew.: 0,8787 bei 0°, 0,8652 bei 13° (SILVA). Spez. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* **2**, 690.

[ $\beta$ , $\beta'$ -Dichlor-isopropyl]-ester  $C_7H_{13}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Epichlorhydrin und Butyrylchlorid bei 100° (TRUCHOT, *A.* **138**, 298). — Kp: 226–227° bei 738 mm. Spez. Gew.: 1,194 bei 11°.

Butylester, Butylbutyrat  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus buttersaurem Silber und Butyljodid (LIEBEN, ROSSI, *A.* **158**, 170). Aus Buttersäure, Butylalkohol und Schwefelsäure (GARTENMEISTER, *A.* **233**, 269). — Kp<sub>760</sub>: 165,5° (LIEB., *R.*); Kp: 164,8° (korr.) (LINNEMANN, *A.* **161**, 195), 165,7° (korr.) (G.).  $D_4^{20}$ : 0,8760 (LINN.).  $D_4^{20}$ : 0,8885;  $D_4^{25}$ : 0,8717;  $D_4^{20}$ : 0,8579 (LIEB., *R.*);  $D_4^{20}$ : 0,8878 (G.). Ausdehnung: GARTENMEISTER.

Isobutylester, Isobutylbutyrat  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Buttersäure, Isobutylalkohol und konz. Schwefelsäure (GRÜNZWEIG, *A.* **162**, 207). — Kp<sub>760</sub>: 156,9° (SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] **12**, 41); Kp<sub>760</sub>: 157–158° (R. SCHIFF, *A.* **220**, 333).  $D_4^{20}$ : 0,8798;  $D_4^{25}$ : 0,8664 (Gr.);  $D_4^{20}$ : 0,88759 (ELSÄSSER, *A.* **218**, 326);  $D_4^{20}$ : 0,7269 (R. SCH., *A.* **220**, 333). Ausdehnung: ELSÄSSER. Capillaritätskonstante: R. SCH., *A.* **223**, 81. Verdampfungswärme: R. SCH., *A.* **234**, 344; BROWN, *Soc.* **83**, 994. Kritische Temperatur: BROWN, *Soc.* **89**, 313. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, *G.* **24** II, 166.

n-Amylester, n-Amylbutyrat  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus buttersaurem Silber und n-Amyljodid (GARTENMEISTER, *A.* **233**, 269). — Kp: 184,8°;  $D_4^{20}$ : 0,8832. Ausdehnung: G., *A.* **233**, 270.

Ester des akt.-Methyläthylcarbinolcarbinols (vgl. Bd I, S 385). akt. Amyl-butyrat  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch 24-stündiges Erhitzen der Buttersäure mit einem Überschuß an linksdrehendem Amylalkohol (Bd. I, S. 385) am Rückflußkühler (MINGUIN, *C. r.* **140**, 947). Aus Butyrylchlorid und dem linksdrehenden Amylalkohol (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 573). — Kp<sub>760</sub>: 173–176° (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 281); Kp: 172° (M., *C. r.* **140**, 947); Kp<sub>760</sub>: 178–179° (korr.) (W., *Ph. Ch.* **20**, 573; *JK.* **30**, 774; *C.* **1899** I, 327).  $D_4^{20}$ : 0,862 (G., CH.);  $D_4^{20}$ : 0,869 (W.).  $n_D$ : 1,4112 bei 20,4° (G., CH.). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf optisch reinen Amylalkohol durch Umrechnung):  $[\alpha]_D^{20}$ : +3,51°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +3,31° (GUYE, *Bl.* [3] **25**, 549).

Dimethyläthylcarbinester, tert.-Amyl-butyrat  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Zusammenbringen von Trimethyläthylen mit Buttersäure und  $ZnCl_2$  (KONDAKOW, *JK.* **25**, 448). — Kp: 164°.  $D_4^{20}$ : 0,8766;  $D_4^{25}$ : 0,8646.

Isoamylester, Isoamylbutyrat  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Buttersäure, Isoamylalkohol und Wasser unter dem Einfluß des in den Pankreas-

drüsen des Schweines vorhandenen, in Alkohol, Äther und Wasser unlöslichen Fermentes (DIETZ, *H.* 52, 279). — *Darst.* Aus Buttersäure und Isoamylalkohol durch konz. Schwefelsäure (vgl. SKAMEITAT in ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. III [Berlin und Wien 1916], S. 150). —  $K_{760}$ : 178,6° (SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 12, 41).  $D_4^{20}$ : 0,882306; Ausdehnung: ELSÄSSER, A. 218, 331. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, A. 234, 344; BROWN, *Soc.* 83, 994. Kritische Temperatur: BROWN, *Soc.* 89, 314. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 167. Geschwindigkeit der Verseifung in Gegenwart von Pankreasgewebe: BODENSTEIN, DIETZ, *Z. El. Ch.* 12, 605. — Riecht nach Birnen. Verwendung s. S. 271 bei Buttersäureäthylester.

**tert.-Butylcarbin-ester**, [tert.-Butylcarbin]-butyrat  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ . Flüssig.  $K_p$ : 165–166°;  $D_4^{20}$ : 0,87193 (TISSIER, *A. ch.* [6] 29, 368).

**n-Hexylester**, n-Hexyl-butyrat  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . V. Im Öl der Früchte von *Heracleum*arten (FRANCHIMONT, ZINCKE, A. 163, 198). — B. Aus buttersaurem Silber und n-Hexyljodid (GARTENMEISTER, A. 233, 270). —  $K_p$ : 205,1° (G.).  $D_4^{20}$ : 0,8825 (G.). Ausdehnung: G.

**n-Heptylester**, n-Heptyl-butyrat  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ .  $K_p$ : 225,2°;  $D_4^{20}$ : 0,8827. Ausdehnung: GARTENMEISTER, A. 233, 271.

**Ester des 3-Methyl-hexanols-(4)**, [Äthyl-sek.-butyl-carbin]-butyrat  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CH_3)(C_2H_5)$ .  $K_p$ : 195–198°;  $D_4^{20}$ : 0,883 (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* 145, 437).

**n-Octylester**, n-Octyl-butyrat  $C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . V. Im Öl der Früchte von *Pastinaca sativa* (KENESSE, A. 166, 80). — B. Aus buttersaurem Silber und n-Octyljodid (GARTENMEISTER, A. 233, 272). —  $K_p$ : 244–245° (R.), 242,2° (G.).  $D_4^{20}$ : 0,8752;  $D_{15}^{15}$ : 0,8692 (R.).  $D_4^{20}$ : 0,8794 (G.). Ausdehnung: GARTENMEISTER.

**Cetylester**, Cetylbutyrat  $C_{20}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . F: 20°;  $K_{P_{202,5}}$ : 260–270°;  $D_4^{20}$ : 0,856 (DOLLFUS, A. 131, 285).

**Allylester**, Allylbutyrat  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . B. Aus buttersaurem Silber und Allyljodid (CAHOURS, HOFMANN, A. 102, 296; BERTHELOT, LUCA, A. 100, 360). — Flüssig.  $K_p$ : 142,5–143° bei 772 mm (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 385). Spez. Wärme: R. SCHIFF.

**Geranylbutyrat**  $C_{14}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot [CH_2]_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$ . B. Durch Einwirkung von Butyrylchlorid auf Geraniol in Gegenwart von Pyridin und Erwärmen auf dem Wasserbade (ERDMANN, B. 31, 356). Aus Geraniol und Buttersäureanhydrid in Gegenwart von Camphersulfonsäure (REYCHLER, C. 1908 I, 1042). —  $K_{P_{13}}$ : 142–143° (E.);  $K_{P_{18}}$ : 151–153° (R.).  $D_4^{17}$ : 0,9008 (R.).

**Monobutyrat des Äthylenglykols**, [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-butyrat  $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Glykol und 1 Mol.-Gew. Buttersäure bei 200° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 267). —  $K_p$ : 220°. Unlöslich in Wasser.

**Butyrat des Äthylenglykol-monomethyläthers**, [ $\beta$ -Methoxy-äthyl]-butyrat  $C_7H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylenglykolmonomethyläther und Butyrylchlorid in Gegenwart von Pyridin (PALOMAA, B. 42, 3875). — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $K_{P_{767,8}}$ : 177,4–177,5°. Schwer löslich in Wasser.  $D_{15}^{15}$ : 0,9645.

**Acetat-butyrat des Äthylenglykols**, Äthylen-acetat-butyrat  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  und buttersaurem Silber (SIMPSON, A. 113, 117). Aus Äthylenglykolmonoacetat und Butyrylchlorid bei 100° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 272). —  $K_p$ : 212° (L.).

**Dibutyrat des Äthylenglykols**, Äthylendibutyrat  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $K_p$ : 240°;  $D_4^{20}$ : 1,024 (WURTZ, *A. ch.* [3] 55, 436).

**Dibutyrat des Octen-(4)-diols-(4.5)** („Dibutyryl“)  $C_{18}H_{32}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(C_2H_5) \cdot C(C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Butyrylchlorid und Natriumamalgam (FREUND, A. 118, 35). Man trägt Natrium in ein Gemisch aus (1 Vol.) Butyrylchlorid und (5 Vol.) absol. Äther ein, verdunstet die ätherische Lösung und fraktioniert den mit verdünnter Natronlauge gewaschenen Rückstand (MÜNCHMEYER, B. 19, 1846); nach BASSE, KLINGER (B. 31, 1217) erleichtert die Gegenwart kleiner Wassermengen die Bildung des Esters. — Gelbliches Öl.  $K_p$ : 245–260° (F.);  $K_{P_{22}}$ : 155–165° (BASSE, KLINGER, B. 31, 1218);  $K_{P_{18}}$ : 119–130° (B., K.);  $K_{P_{16}}$ : 160–162° (ANDERLINI, G. 25 II, 131).  $D_4^{20}$ : 0,94324 (A.). Brechungsvermögen: A. — Zersetzt sich leicht beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck (F.). Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entstehen Butyrolin  $C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$  und Buttersäure (KLINGER, SCHMITZ, B. 24, 1272).

**$\alpha$ -Monobutyrat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -monobutyryl,  $\alpha$ -Monobutyryl**  $C_7H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin und Natriumbutyrat (GUTH, Z. B. 44, 93; vgl. dazu BRETHELOT, A. ch. [3] 41, 261). — Kp: 269–271°; K<sub>P16</sub>: 160–163°.

**$\alpha,\beta$ -Dibutyrat des Glycerins, Glycerin- $\alpha,\beta$ -dibutyryl,  $\beta$ -Dibutyryl**  $C_{11}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Glycerin- $\beta$ -dibromhydrin und Natriumbutyrat (GUTH, Z. B. 44, 95). — Kp: 273–275°; K<sub>P19</sub>: 166–168°.

**$\alpha,\alpha'$ -Dibutyrat des Glycerins, Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -dibutyryl,  $\alpha$ -Dibutyryl**  $C_{11}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Glycerin- $\alpha$ -dichlorhydrin und Natriumbutyrat (GUTH, Z. B. 44, 94; vgl. dazu BERTHELOT, A. ch. [3] 41, 264). — Kp: 279–282°; K<sub>P19</sub>: 173–176°.

**$\beta$ -Acetat- $\alpha,\alpha'$ -dibutyrat des Glycerins, Glycerin- $\beta$ -acetin- $\alpha,\alpha'$ -dibutyryl,  $\beta$ -Acetodibutyryl**  $C_{13}H_{22}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -dibutyryl und Acetylchlorid oder aus Dichlorisopropyl-acetat  $(CH_3)_2CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  und Natriumbutyrat (GUTH, Z. B. 44, 100). — Farbloses Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Siedet unter gewöhnlichem Druck bei 289–291°, unter 16 mm Druck bei 173–175°.

**Tributyrat des Glycerins, Glycerintributyryl, Tributyrin**  $C_{15}H_{26}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *V.* Die Ansicht von CHEVREUL (Recherches sur les corps gras [Paris 1823], S. 115), daß Tributyrin einen Bestandteil des Butterfettes bilde, trifft nicht zu (vgl. PARTHEIL, v. VELSEN, Ar. 238, 265; CALDWELL, HURTLEY, Soc. 95, 858). — *B.* Man kocht 60 Stunden lang Glycerin mit (3 Mol.-Gew.) Buttersäure (LEBEDEW, H. 6, 150). Man erhitzt Glycerin mit überschüssiger Buttersäure im Vakuum bei gleichzeitigem Durchleiten eines schwachen Stromes trockner Luft zur Entfernung des gebildeten Wassers (SCHEIJ, R. 18, 189). Aus Glycerin und Buttersäureanhydrid in Gegenwart von Camphersäure (REYCHLER, C. 1908 I, 1042). Beim Erhitzen von 1.2.3-Tribrompropan mit Silberbutyrat in Gegenwart von Xylol (PARTHEIL, v. VELSEN, Ar. 238, 267). Aus 1.2.3-Tribrompropan und Natriumbutyrat (GUTH, Z. B. 44, 95). — Farblose Flüssigkeit. Schmeckt sehr bitter. Erstarrt nicht bei –70° (SCH.). K<sub>P10</sub>: 186° (SCH.). Kp: 287–288°; K<sub>P24</sub>: 182–184° (G.). K<sub>P18</sub>: 195–196° (R.). Destilliert leicht im Vakuum des Kathodenlichts bei 107° (Bad 127°) (CALDWELL, HURTLEY, Soc. 95, 856). D<sub>17</sub><sup>20</sup>: 1,033 (R.); D<sub>17</sub><sup>20</sup>: 1,0324; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0143 (SCH.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,43587; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,42785 (SCH.; vgl. P., v. V.). — Wird von Ricin (fettspaltendem Enzym des Ricinussamens) ziemlich langsam gespalten (CONNSTEIN, HOYER, WARTENBERG, B. 35, 3998).

**Mannitandibutyrat**  $C_{14}H_{24}O_7$  und **Mannitantetrabutyrat**  $C_{22}H_{36}O_9$  s. Bd. I, S. 539.

**Dulcitandibutyrat**  $C_{14}H_{24}O_7$  s. Bd. I, S. 546.

**Heptabutyrat des  $\alpha$ -Mannoheptits, Perseit-heptabutyrat**  $C_{35}H_{58}O_{14} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot [CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3]_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Sirup. Löslich in Alkohol und Äther (MAQUENNE, A. ch. [6] 19, 13).

**Dibutyrat des Formaldehydhydrats, Methylenglykol-dibutyrat, Methylen-dibutyrat**  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Polyoxymethylen und Buttersäureanhydrid bei 130–140° in Gegenwart von Zinkchlorid (DESCUDÉ, Bl. [3] 27, 871). — K<sub>P745</sub>: 215–216°. D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 1,017.

**Chlormethyl-butyrat**  $C_5H_9O_4Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus Polyoxymethylen und Butyrylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid (DESCUDÉ, Bl. [3] 27, 871). — K<sub>P745</sub>: 150°. D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 1,094.

**Bis-[ $\alpha$ -butyryloxy-äthyl]-äther**  $C_{12}H_{22}O_5 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Bis-[ $\alpha$ -chlor-äthyl]-äther (s. Bd. I, S. 607) und Natriumbutyrat (GEUTHER, A. 226, 225). — Flüssig. Kp: 235–240°. D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,994. — Wird durch kaltes Wasser nicht zersetzt. Wird durch Essigsäureanhydrid bei 180° nicht verändert.

**Acetat-butyrat des Acetaldehydhydrats, Äthyliden-acetat-butyrat**  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-acetat und Silberbutyrat oder aus [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-butyrat und Silberacetat (RÜBENCAMP, A. 225, 284). — Flüssig. Kp: 192,6° (korr.). D<sub>15</sub><sup>15</sup>: 1,0145. Brechungsexponent: 1,4065.

**Dibutyrat des Acetaldehydhydrats, Äthylidendibutyrat**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-butyrat und Silberbutyrat (RÜBENCAMP, A. 225, 279). — Flüssig. Kp: 215,5° (korr.). D<sub>15</sub><sup>15</sup>: 0,9855. Brechungsexponent: 1,411.

**Butyrat des Acetaldehydhydrochlorids**, [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-butyrat  $C_7H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$ . *B.* Aus Acetaldehyd und Butyrylchlorid (RÜBENCAMP, *A.* 225, 278). — An der Luft rauchende Flüssigkeit.  $K_p$ : 149°.  $D^{15}$ : 1,038.

**Butyrat des Acetylcarbinols**, Acetol-butyrat  $C_7H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man versetzt eine ätherische Lösung von Buttersäure mit der theoretischen Menge Natrium und darauf mit der äquimolekularen Menge Chloracetone, destilliert den Äther ab, erhitzt die Masse 4 Stunden im Ölbad auf 120–130° und zersetzt sie mit Wasser und Äther (LOCQUIN, *C. r.* 138, 1275). —  $K_{p_{25}}$ : 106–107°.

**Dibutyrat eines Anhydrids der d-Glykose**  $C_{14}H_{22}O_7 = C_6H_8(C_4H_7O)_2O_5$ . *B.* Aus Glykose oder Rohrzucker und Buttersäure bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 96). — Sehr bittere Flüssigkeit. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.

**Essigsäure-buttersäure-anhydrid**  $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Neben Buttersäureanhydrid beim Kochen von Buttersäure mit Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, *B.* 34, 177). —  $K_p$ : 155–175°.

**Buttersäureanhydrid**  $C_6H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man läßt Phosphoroxchlorid tropfenweise auf geschmolzenes Natriumbutyryl einwirken (GERHARDT, *A.* 87, 155). Aus Buttersäure und Acetylchlorid bei 120–180° (FOURNIER, *Bl.* [4] 5, 923). Man erhitzt Buttersäure mit Butyrylchlorid 1 Stunde im Wasserbade, dann 9 Stunden im Ölbad zum Sieden (LINNEMANN, *A.* 161, 179). Neben Essigsäurebuttersäureanhydrid beim Kochen von Buttersäure mit Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, *B.* 34, 177). Aus Natriumbutyryl und Essigsäureanhydrid bei 100° (MICHAEL, *B.* 34, 926). —  $K_{p_{765}}$ : 198–199° (HENRY, *C.* 1902 II, 1403).  $D^{15}$ : 0,978 (GERHARDT, *A.* 87, 156). — Buttersäureanhydrid verhält sich beim Leiten über erhitzten Zinkstaub, fein verteiltes Cadmium, Kupfer und Eisen wie Essigsäureanhydrid (s. S. 167), beim Leiten über fein verteiltes Nickel wie Propionsäureanhydrid (s. S. 242) (MAILHE, *Bl.* [4] 5, 816). Liefert mit Bromessigsäureäthylester in Äther bei Einw. von Zink Dibutyrylessigsäureäthylester  $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO)_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und  $\beta$ -Butyryloxy- $\beta$ -propyl-acrylsäureäthylester  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (LUNIAK, *B.* 42, 4810).

**Dibutyrylperoxyd**, Butyrylperoxyd, Butyrylsuperoxyd  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Buttersäureanhydrid durch Einw. von Bariumsuperoxydhydrat (BRODIE, *J.* 1863, 318). — In Wasser wenig lösliches Öl.

**Unterchlorigsäure-buttersäure-anhydrid**  $C_4H_5O_2Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OCl$ . *B.* Aus Unterchlorigsäureanhydrid und Buttersäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1862, 248; vgl. ARONHEIM, *B.* 12, 26). — Gelbes Öl. — Zerfällt mit Jod in Chlor und buttersaures Jod  $(C_4H_7O)_3O_3I$ , das auch aus Chlorjod und Natriumbutyryl entsteht und in Nadeln krystallisiert.

**Chromsäure-buttersäure-anhydrid**, Butyrylchromsäure  $C_6H_8O_6Cr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CrO_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Lösen von Chromsäure in Buttersäure (PICTET, GENEQUAND, *B.* 36, 2218; vgl. WEINLAND, *B.* 41, 3236 Anm.). — Dunkelbraunes amorphes Pulver.

**Salpetersäure-buttersäure-anhydrid**, Butyrylnitrat  $C_6H_9O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot NO_2$ . *B.* Aus Butyrylchlorid und Silbernitrat bei tiefer Temperatur (FRANCIS, *B.* 39, 3800). — Hellgelbe Flüssigkeit. Detoniert beim Erhitzen.

**Dibutyryl-orthosalpetersäure**  $C_8H_{17}O_7N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O)_2 \cdot N(OH)$ . *B.* Aus Buttersäure und rauchender Salpetersäure (PICTET, GENEQUAND, *B.* 35, 2528; PICTET, *D. R. P.* 137100; *C.* 1902 II, 1438). —  $K_p$ : 155°.  $D^{15}$ : 1,003.

**Borsäure-buttersäure-anhydrid**  $C_{12}H_{21}O_6B = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O)_2B$ . *B.* Aus Buttersäure und Essigsäureborsäureanhydrid (PICTET, GELEZNOFF, *B.* 36, 2223). — Flüssig.  $D^{25}$ : 1,064. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

**Butanoylchlorid**, Buttersäurechlorid, Butyrylchlorid  $C_4H_7OCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ . *Darst.* Man tröpfelt auf 96 Tle. Buttersäure 100 Tle. reines  $PCl_3$  und destilliert dann (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 468). LINNEMANN (*A.* 161, 179) erhitzt 2 Mol.-Gew. Buttersäure mit 1 Mol.-Gew.  $PCl_3$  6 Stunden im kochenden Wasserbade und destilliert das gebildete Butyryl-

chlorid aus dem Ölbade ab. Man erhält bessere Ausbeuten, wenn man die Destillation im Vakuum vornimmt (MICHAEL, *B.* 34, 4051). — Kp: 100–101,5° (LINNEMANN, *A.* 161, 179); Kp: 101,4–102° (REITTER, *Ph. Ch.* 36, 137). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0277 (BRÜHL, *A.* 203, 19). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,40971; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,41209; n<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,42249 (BRÜHL). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. — Mit Natriumamalgam oder Natrium und Äther erhält man das Dibutyrat des Octen-(4)-diols (4.5) C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>·CO·O·C(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>):C(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)·O·CO·C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (FREUND, *A.* 118, 35; MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1846; KLINGER, SCHMITZ, *B.* 24, 1271). Butyrylchlorid liefert bei der Chlorierung mit Chlor in Kohlenstofftetrachlorid ein Gemisch von α-, β- und γ-Chlor-butyrylchlorid neben geringen Mengen von Dichlor-butyrylchlorid (MICHAEL, *B.* 34, 4051). Liefert bei der Bromierung mit Brom unter Belichtung α- und β-Brom-butyrylchlorid und eine bei 40–42° schmelzende, krystallisierte, hellrote, chlorfreie Verbindung, welche sich an der Luft unter Abgabe von Brom und Bromwasserstoff zersetzt (MICHAEL, *B.* 34, 4057). Beim Erhitzen von 43 g Butyrylchlorid mit 20 g AlCl<sub>3</sub> auf 60° entsteht ein Produkt, das bei der Zersetzung durch Wasser 1.3.5-Triäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (Syst. No. 580a) liefert (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 263; *Bl.* [3] 11, 715). Trägt man aber AlCl<sub>3</sub> in ein Gemisch aus Butyrylchlorid und viel Chloroform ein, so entstehen bei der Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Wasser Butyron und Buttersäure (COMBES, *Bl.* [3] 11, 711).

Butanoylbromid, Butyrylbromid C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>OBr = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COBr. Kp: 128° (BERTHELOT, *J.* 1857, 344).

Butanoyljodid, Butyryljodid C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>OI = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·COI. Kp: 146–148° (CAHOURS, *A.* 104, 111).

Butanamid, Buttersäureamid, Butyramid C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ON = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·NH<sub>2</sub>. *B.* Man trägt 79 Tle. Kaliumrhodanid unter Kühlung in ein Gemisch von 49 g konz. Schwefelsäure und 88 g Buttersäure und kocht nach Beendigung der heftigen Reaktion 5 Stunden (HEMILIAN, *A.* 176, 7). Bei 12-stündigem Schütteln von Buttersäuremethylester mit überschüssigem, konz. wäbr. Ammoniak (H. MEYER, *M.* 27, 43). — *Darst.* Man tröpfelt rohes Butyrylchlorid, das aus Buttersäure und PCl<sub>3</sub> gewonnen ist, in 28°/iges, stark gekühltes wäbr. Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2348). Durch 5–6-stündiges Erhitzen von buttersaurem Ammonium auf 230° unter Druck (HOFMANN, *B.* 15, 982). — Rhombische Blättchen (aus Benzol) (KAHRS, *Z. Kr.* 40, 479). F: 115° (CHANCEL, *A.* 52, 294; KAHRS, 115–116° (H., M.). Kp: 216° (BUCKTON, HOFMANN, *J.* 1856, 516). D: 1,032 (KAHRS). Sehr löslich in Wasser (CHANCEL). Viscosität der wäbr. und alkoh. Lösung: FAWSITT, *Soc.* 93, 1005. Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 596,1 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 52, 60). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 336. — Die Hydrolyse durch Alkali verläuft bimolekular (CROCKER, LOWE, *Soc.* 91, 952). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Säuren: CROCKER, *Soc.* 91, 593. — Hg(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ON)<sub>2</sub>. Weiße krystallinische Masse. Löslich in kaltem Wasser (DESSAIGNES, *A.* 82, 234; LEY, SCHÄFER, *B.* 35, 1312).

Propionylbutyramid C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·NH·CO·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Propionamid und Buttersäurechlorid im geschlossenen Rohr auf 110–115° (TARBOURIECH, *C. r.* 137, 326). — Weiße Blättchen. F: 109°.

Dibutyramid C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO·NH·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 13,8 g Buttersäurenitril mit 17,6 g Buttersäure im geschlossenen Rohr auf 205° (TARBOURIECH, *C. r.* 137, 128). Durch 6-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Buttersäureamid und -chlorid im geschlossenen Rohr auf 120–130°, neben geringen Mengen von Tributylamid und Buttersäurenitril (T.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107°.

Butyriminoisocamyläther C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(NH)=O·C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. — C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>ON + HCl. Nadeln. Schmilzt unter Zerfall bei 98°. Leicht löslich in Alkohol (BÜTZENBACH; vgl. PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 30).

Butannitril, Butyronitril, Propyleyanid C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CN. *B.* Aus buttersaurem Ammonium und Phosphorpentoxyd (DUMAS, *A.* 64, 334). Aus Acetonitril, Natrium und Äthyljodid (HOLTZWART, *J. pr.* [2] 39, 233). — Kp: 118,5° (DUMAS); Kp<sub>760</sub>: 117,4° (LUGININ, *A. ch.* [7] 27, 119); Kp<sub>750</sub>: 116,3–117° (korr.) (VAN ERP, *R.* 14, 15); Kp<sub>730</sub>: 115,4–115,6° (GUYE, MALLET, *C.* 1902 I, 1315). D<sub>4</sub><sup>25</sup>: 0,795 (D.); D<sub>15</sub>: 0,796 (VAN ERP); D<sub>20</sub><sup>25</sup>: 0,7888 (G., M.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,3816 (G., M.). Oberflächenspannung und Binnendruck: DUTOIT, FRIDERICH, *C. r.* 130, 328; RENARD, GUYE, *C.* 1907 I, 1478; WALDEN, *Ph. Ch.* 66, 435. Viscosität: GUYE, MALLET, *C.* 1902 I, 1315. Verdampfungswärme: LUGININ, *C. r.* 132, 89; *A. ch.* [7] 27, 119). Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 616,3 Cal. (LEMOULT, *C. r.* 146, 1604). Spezifische Wärme: LUGININ, *C. r.* 132, 89; *A. ch.* [7] 27, 119. Kritische Konstanten: GUYE, MALLET, *C. r.* 134, 170; *C.* 1902 I, 1315. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* 1901 I, 1135. — Gibt in neutraler Lösung mit dem Magnesium-

Kupfer-Paar oder mit DEVARDAScher Legierung Butyraldehyd, Mono- und Dibutylamin und Ammoniak (BRUNNER, RAPIN, *C.* 1908 II, 677).

**Butanamidin, Butyramidin**  $C_4H_{10}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . *B.* Durch Einw. von alkoholischem Ammoniak auf salzsauren Butyriminoisoamyläther (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 121). —  $C_4H_{10}N_2 + HCl$ . Blättrige Krystalle. *F.*: 94–96°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Zerfließlich. —  $2C_4H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Nadeln. *F.*: 204° (Zers.). Ziemlich löslich in Wasser. —  $C_4H_{10}N_2 + HNO_3$ . Täfelchen. *F.*: 153°. Sehr leicht löslich in Wasser, aber nicht zerfließlich.

**Butyrhydroxamsäure bzw. Butyrhydroximsäure**  $C_4H_9O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$ . *B.* Aus Butyramid und Hydroxylaminhydrochlorid (FRANCESCONI, BASTIANINI, *G.* 34 I, 432). — *F.*: 127°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

**Butylnitrolsäure**  $C_4H_9O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NO_2$ . *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf 1-Nitrobutan (ZÜBLIN, *B.* 10, 2084). — Öl.

**1,1-Dinitrobutan**  $C_4H_9O_4N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2)_2$  bzw.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NO_2)_2$ :  $NO_2H$  s. Bd. I, S. 124.

**Buttersäurehydrazid, Butyrylhydrazin**  $C_4H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus Buttersäureäthylester und Hydrazinhydrat durch 3-tägiges Kochen am Rückflußkühler, neben etwas symm. Dibutyrylhydrazin (STOLLÉ, ZINSSER, *J. pr.* [2] 69, 486). Bei der Einw. von Hydrazin auf O-Butyryl-acetylessigsäuremethylester  $CH_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ , neben Methylpyrazolon (BONGERT, *C. r.* 132, 975). — Weiße hygroskopische Nadeln (*B.*). *F.*: ca. 44° (*S., Z.*).  $Kp_{20}$ : 138° (*S., Z.*);  $Kp_{10}$ : 120° (*B.*). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (*S., Z.*). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte (*S., Z.*). Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 180° entsteht N-Amino-dipropyltriazol (*S., Z.*). —  $C_4H_{10}ON_2 + HCl$ . Weißes Krystallpulver. *F.*: 148°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (*S., Z.*).

**Isopropyliden-butyryl-hydrazin**  $C_7H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus der Lösung von Butyrylhydrazin in Aceton (STOLLÉ, ZINSSER, *J. pr.* [2] 69, 487; BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] 27, 1054). — Krystalle. *F.*: 82° (*S., Z.*). 83° (*B., B.*). Leicht löslich in Wasser, Aceton, Alkohol, wäBr. Äther und Wasser, weniger löslich in wasserfreiem Äther, fast unlöslich in Petroläther (*B., B.*). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erhitzen (*S., Z.*).

**symm. Dibutyryl-hydrazin**  $C_8H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Buttersäureäthylester und Hydrazinhydrat beim 8-stdg. Erhitzen in der Bombe auf 150°, neben Dipropylfurodiazol  $C_3H_7 \cdot C \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} O - C \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} C_3H_7$  (Syst. No. 4488) (Aus-

beute 27%) (STOLLÉ, ZINSSER, *J. pr.* [2] 69, 489). Aus Buttersäureäthylester und Buttersäurehydrazid bei 15-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf ca. 170° (Ausbeute 14%) (*St., Z.*). Aus Buttersäureanhydrid und Buttersäurehydrazid bei 8-stdg. Erhitzen in der Bombe auf 120° (Ausbeute 70%) (*St., Z.*). Man läßt zu 10 g Buttersäureanhydrid unter Kühlung allmählich 3,2 g Hydrazinhydrat tropfen (beste Ausbeuten) (*St., Z.*). — Blättchen. *F.*: 162–163° (AUTENRIETH, SPIESS, *B.* 34, 188), 167° (STOLLÉ, *B.* 34, 682), 168° (*St., Z.*).  $Kp_{24}$ : 214 (*St.; St., Z.*). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich in heißem (*A., Sp.; St., Z.*). Leicht löslich in heißem Alkohol (*St., Z.*). Schwer löslich in Äther (*St., Z.*). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung erst auf Zusatz von NaOH (*St., Z.*). Gibt beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln Dipropylfurodiazol, beim Erhitzen mit Phosphor-pentasulfid im Vakuum auf 200° Dipropylthiodiazol, beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 250° Dipropylpyrrodiazol  $C_3H_7 \cdot C \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} NH - C \begin{smallmatrix} \vdots \\ \vdots \end{smallmatrix} C_3H_7$  (Syst. No. 3798).

#### Substitutionsprodukte der Buttersäure.

**2-Chlor-butansäuren-(1),  $\alpha$ -Chlor-buttersäuren**  $C_4H_7O_2Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ .

a) **Optisch aktive  $\alpha$ -Chlor-buttersäure**  $C_4H_7O_2Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ .

**Isobutylester**  $C_6H_{12}O_2Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 1- $\alpha$ -Oxy-buttersäureisobutylester in Chloroform (GUYE, JORDAN, *Bl.* [3] 15, 495). —  $Kp$ : 182°.  $D_{15}^{25}$ : 0,984.  $n_D^{20}$ : 1,4231.  $[\alpha]_D^{25}$ : –10,5°.

b)  **$\alpha$ -Chlor-buttersäure**  $C_4H_7O_2Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Man führt Butyrylchlorid durch Chlorieren bei Gegenwart von etwas Jod in  $\alpha$ -Chlor-butyrylchlorid über

und zersetzt dieses durch Erhitzen mit Wasser (MARKOWNIKOW, A. 153, 241). Man erwärmt Buttersäure mit Sulfurylchlorid und wenig Acetylchlorid auf 60° (BLANK, D. R. P. 157816; C. 1905 I, 414). Man chloriert Äthylmalonsäureester bis zur theoretischen Gewichtszunahme, verseift den Äthylchloromalonsäureester bei sehr niedriger Temperatur und spaltet aus der Äthylchloromalonsäure durch Erhitzen CO<sub>2</sub> ab (CLOVES, A. 319, 357). — Dicke, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit. K<sub>p15</sub>: 101,25° (CL.). Schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 1,39 × 10<sup>-3</sup> (LICHTY, A. 319, 380). — Geschwindigkeit der Esterbildung: LICHTY, A. 319, 372.

**Methylester** C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CHCl·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Entsteht aus α-Chlor-butyronitril, Methylalkohol und Salzsäure (HENRY, C. 1898 II, 273). — K<sub>p75</sub>: 145–146°. D<sup>14</sup>: 1,0979. Refraktionsindex: 1,42526.

**Äthylester** C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CHCl·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus α-Chlor-buttersäurechlorid und Äthylalkohol (MARKOWNIKOW, A. 153, 241). Aus α-Chlor-butyronitril, Äthylalkohol und Salzsäure (HENRY, C. 1898 II, 273). — K<sub>p</sub>: 156–160° (M.); K<sub>p70</sub>: 163–164° (H.). D<sup>17</sup>: 1,063 (M.); D<sup>18</sup>: 1,056; Refraktionsindex: 1,4243 (H.).

**Propylester** C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CHCl·CO<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Aus α-Chlor-butyronitril, Propylalkohol und Salzsäure (HENRY, C. 1898 II, 273). — K<sub>p74</sub>: 182–184°. D<sup>15</sup>: 1,036. Refraktionsindex: 1,42925.

**Chlorid** C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>OCl<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CHCl·COCl. B. Beim Einleiten von Chlor in Jod enthaltendes, kochendes Butyrylchlorid (MARKOWNIKOW, A. 153, 241). — K<sub>p</sub>: 129–132°. D<sup>17</sup>: 1,257.

**Nitril** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>NCl = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CHCl·CN. B. Aus α-Oxy-buttersäurenitril und Phosphor-pentachlorid (HENRY, C. 1898 II, 22). — Farblose Flüssigkeit. K<sub>p70</sub>: 142–143°. D<sup>9</sup>: 1,0440.

### 3-Chlor-butansäuren-(I), β-Chlor-buttersäuren C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl = CH<sub>3</sub>·CHCl·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H.

a) **Rechtsdrehende β-Chlor-buttersäure** C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl = CH<sub>3</sub>·CHCl·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Aus ihrem Methylester mittels rauchender Salzsäure (D: 1,19) bei 37° (E. FISCHER, SCHEIBLER, B. 42, 1224). Aus linksdrehender β-Oxy-buttersäure mit Phosphorpentachlorid unter Kühlung durch eine Kältemischung (E. F., SCH.). — Ist bei gewöhnlicher Temperatur fest. K<sub>p3</sub>: 99–100°. Ist in wäßr. Lösung und in natronalkalischer Lösung rechtsdrehend; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +42° (in Wasser, 0,0416 g in 3,0510 g Lösung). — Gibt beim Kochen mit Wasser oder in Form ihres Natriumsalzes in Wasser mit Silberoxyd die linksdrehende β-Oxy-buttersäure neben dl-β-Oxy-buttersäure. Bei der Einw. von Natronlauge oder Sodalösung entsteht Croton-säure neben wenig dl-β-Oxy-buttersäure.

**Methylester** C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl = CH<sub>3</sub>·CHCl·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Aus dem Methylester der linksdrehenden β-Oxy-buttersäure mit PCI<sub>5</sub> unter Kühlung durch eine Kältemischung (E. FISCHER, SCHEIBLER, B. 42, 1223). — K<sub>p13</sub>: 48–51°. D<sup>20</sup>: 1,077. [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +23,89°. — Gibt bei der Verseifung mit Alkalien hauptsächlich Crotonsäure. Bei der Verseifung mit rauchender Salzsäure bei 37° entsteht rechtsdrehende β-Chlor-buttersäure.

b) **dl-β-Chlorbuttersäure** C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl = CH<sub>3</sub>·CHCl·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Bei der Oxydation des β-Chlor-butyraldehyds mit Salpetersäure (D: 1,4) (KARETNIKOW, ZH. 11, 252). Bei 1- bis 2-stündigem Erwärmen von Allylcyanid mit rauchender Salzsäure auf 50–60° (PINNER, B. 12, 2056). — Darst. Man sättigt die ätherische Lösung von Crotonsäure bei 0° mit Chlorwasserstoff, läßt 24 Stunden stehen, dampft den Äther ab und destilliert bei 22 mm (DE BARR, Am. 22, 335); die Menge der bei der Addition von HCl an Crotonsäure als Nebenprodukt entstehenden α-Chlorbuttersäure ist verschwindend gering (CLOVES, A. 319, 358). — Weiße Krystalle (aus Äther). Schmilzt bei 16–16,5° zu einer wasserhellen Flüssigkeit (DE B.; C.). K<sub>p22</sub>: 116° (DE B.); K<sub>p17</sub>: 108,5–109,5° (LICHTY, A. 319, 370); K<sub>p12</sub>: 98,5° bis 99,5° (C.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 8,9 × 10<sup>-5</sup> (L., A. 319, 381). — β-Chlor-buttersäure geht beim Behandeln mit der berechneten Menge verdünnter Kalilauge quantitativ in Crotonsäure über (C.). Geschwindigkeit der Esterbildung: L., A. 319, 373.

**Methylester** C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>Cl = CH<sub>3</sub>·CHCl·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Aus β-Chlor-butyronitril, Methylalkohol und Salzsäure (HENRY, C. 1898 II, 273). Aus Crotonsäuremethylester und Salzsäure (H.). — K<sub>p70</sub>: 155–156°. D<sup>14</sup>: 1,0916. Refraktionsindex: 1,42729.

**Äthylester** C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>Cl = CH<sub>3</sub>·CHCl·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Durch Behandeln des durch Einw. von Chlor auf Buttersäure im Sonnenlicht erhaltenen Säuregemisches mit Alkohol (von 90 Volumproz.) und Chlorwasserstoff und fraktionierte Destillation des Estergemisches (BALBIANO, B. 10, 1749). Aus β-Chlor-butyronitril, Äthylalkohol und HCl oder aus Croton-säureäthylester und HCl (HENRY, C. 1898 II, 273). Bei Einw. von Crotonsäurechlorid auf Äthylalkohol (H., C. 1898 II, 663). Durch Sättigen einer alkoholischen Crotonsäure-

Lösung mit Chlorwasserstoff (BRÜHL, A. 203, 27). Beim Übergießen von salzsauerm  $\beta$ -Chlor-butyriminoäthyläther  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl$  mit Wasser (PINNER, B. 17, 2008). —  $K_{p_{74}}$ : 168–169° (BALBIANO, B. 10, 1749);  $K_{p_{75.4}}$ : 168–169° (BRÜHL, A. 203, 28);  $K_p$ : 168–171° (KARETNIKOW, Ж. 11, 254);  $K_p$ : 169,5° (WEIDEL, ROITHNER, M. 17, 188);  $K_p$ : 165–170° (HENRY, C. 1898 II, 663).  $D^0$ : 1,072 (BALBIANO, B. 10, 1749);  $D^{13}$ : 1,060 (HENRY, C. 1898 II, 273);  $D^{20}$ : 1,0517 (BRÜHL, A. 203, 28). Refraktionsindex: 1,42925 (HENRY, C. 1898 II, 273);  $n_D^{20}$ : 1,42231;  $n_D^{25}$ : 1,42458;  $n_D^{30}$ : 1,43434 (BRÜHL, A. 203, 28). — Liefert bei der Behandlung mit Kalilauge Crotonsäure und geringe Mengen  $\beta$ -Oxy-buttersäure (BALBIANO, B. 11, 348).

**Propylester**  $C_7H_{13}O_2Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Chlor-butyronitril, Propylalkohol und Chlorwasserstoff (HENRY, C. 1898 II, 273). —  $K_{p_{74}}$ : 182–183°.  $D^{15}$ : 0,989. Refraktionsindex: 1,42727.

**Chlorid**  $C_4H_6OCl_2 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Bei der Behandlung von Butyrylchlorid mit einer 10%igen Lösung von Chlor in Kohlenstofftetrachlorid unter Belichtung, neben geringeren Mengen von  $\alpha$ -Chlor-butyrylchlorid,  $\gamma$ -Chlor-butyrylchlorid und Dichlor-butyrylchlorid (MICHAEL, B. 34, 4051).

**Nitril**  $C_4H_5NCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Aus  $\beta$ -Oxy-buttersäurenitril und Phosphor-pentachlorid (HENRY, C. 1898 II, 22). —  $K_{p_{70}}$ : 175–176°.  $D^0$ : 1,0772.

**$\beta$ -Chlor-butyriminoäthyläther**  $C_6H_{12}ONCl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Das Hydrochlorid entsteht, wenn man ein Gemisch aus 1 Mol. Allylcyanid und 1 Mol. Alkohol mit Chlorwasserstoff sättigt und die Lösung einige Tage über Schwefelsäure und Natron stehen läßt (PINNER, B. 17, 2007). — Das Hydrochlorid  $C_6H_{12}ONCl + HCl$  bildet große dicke Prismen. Wird von Wasser rasch zersetzt unter Bildung von  $\beta$ -Chlor-buttersäureäthylester und  $NH_4Cl$ . Das trockne Hydrochlorid zerfließt an der Luft unter Bildung von  $\beta$ -Chlor-buttersäureester und Crotonsäureamid.

**4-Chlor-butansäure-(1),  $\gamma$ -Chlor-buttersäure**  $C_4H_7O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Das  $\gamma$ -Chlor-butyronitril entsteht aus Trimethylenchlorobromid  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  und Cyan-kalium (HENRY, Bl. [2] 45, 341; GABRIEL, B. 23, 1771); man verseift das unreine  $\gamma$ -Chlor-butyronitril mit konz. Salzsäure unter Druck und führt die gebildeten Säuren durch Erhitzen in  $\gamma$ -Butyrolacton über, das durch Addition von trockenem Chlorwasserstoff  $\gamma$ -Chlor-buttersäure liefert (CLOVES, A. 319, 360). Cyclopropan-carbonsäure wird in ätherischer Lösung bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt und 48 Stunden stehen gelassen (DE BARR, Am. 22, 335). — Krystalle (aus Äther + Petroläther).  $F$ : 12° (DE BARR), 16° (C.).  $K_{p_{13}}$ : 115° bis 115,5° (geringe Zersetzung) (C.);  $K_{p_{22}}$ : 196° (DE BARR).  $D^{10}$ : 1,2498 (H.). Wenig löslich in Wasser (H.). Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: LICHTY, A. 319, 382. — Zerfällt bei 200° in  $HCl$  und  $\gamma$ -Butyrolacton (H.). Geschwindigkeit der Esterbildung: LICHTY, A. 319, 374.

**Methylester**  $C_5H_9O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von  $HCl$  in die methanolische Lösung des  $\gamma$ -Chlor-butyronitrils (HENRY, Bl. [2] 45, 341). — Flüssig.  $K_p$ : 173–174° (H., Bl. [2] 45, 341);  $K_{p_{74}}$ : 175–176° (H., C. 1898 II, 273).  $D^{10}$ : 1,1894 (H., Bl. [2] 45, 341);  $D^{14}$ : 1,1268 (H., C. 1898 II, 273). Refraktionsindex: 1,43729 (H., C. 1898 II, 273).

**Äthylester**  $C_6H_{11}O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von  $HCl$  in die alkoholische Lösung von  $\gamma$ -Chlor-butyronitril (HENRY, Bl. [2] 45, 341; C. 1898 II, 273). —  $K_p$ : 183–184° (H., Bl. [2] 45, 341);  $K_{p_{70}}$ : 186° (H., C. 1898 II, 273).  $D^{13}$ : 1,114; Refraktionsindex: 1,43731 (H., C. 1898 II, 273). — Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid das Chlorhydrin  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2$  (HENRY, C. r. 143, 1223).

**Propylester**  $C_7H_{13}O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $K_{p_{74}}$ : 197–198°;  $D^{15}$ : 1,088; Refraktionsindex: 1,44929 (HENRY, C. 1898 II, 273).

**Chlorid**  $C_4H_6OCl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Bei der Einw. von Phosphor-pentachlorid auf  $\gamma$ -Chlor-buttersäure (HENRY, Bl. [2] 45, 341). Bei der Behandlung von Butyrylchlorid mit einer 10%igen Lösung von Chlor in Kohlenstofftetrachlorid unter Belichtung, neben  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlor-butyrylchlorid und Dichlor-butyrylchlorid (MICHAEL, B. 34, 4051). — Flüssig.  $K_p$ : 173–174° (H.).  $D^{10}$ : 1,2679 (H.).

**Nitril**  $C_4H_5NCl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Aus Trimethylenchlorobromid  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  und alkoholischem Cyankalium (HENRY, Bl. [2] 45, 341). — Darst. Man versetzt eine heiße Lösung von 80 g KCN in 125 ccm Wasser erst mit 500 ccm heißem 96%ig. Alkohol und dann mit 200 g Trimethylenchlorobromid, kocht die Lösung  $1\frac{1}{2}$  Stdn. am Kühler, destilliert den Alkohol ab, fügt zum Rückstand Wasser, hebt die abgeschiedene Ölschicht ab und fraktioniert sie (GABRIEL, B. 23, 1771; B. 42, 1252 Anm. 2). — Flüssig.  $K_p$ : 195–197° (H.). Spez. Gew.: 1,1620 bei 10° (H.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol

und Äther (H.). — Bei der Reduktion mit Natrium + absolutem Alkohol entstehen n-Butylamin und  $\gamma$ -Äthoxy-butylamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$  (BOOKMAN, B. 28, 3119).

Liefert mit alkoholischem Kaliumhydrosulfid Trithiodibutolacton  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CS} - \text{S} - \text{CH}_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{CH}_2 - \text{S} - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$  (s. Syst. No. 2740) (WEIGERT, B. 34, 3394).  $\text{K}_2\text{S}$  erzeugt  $\gamma$ -Thio-dibutyronitril  $\text{S}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN})_2$  (GABRIEL, B. 23, 2492). Mit Rhodankalium entsteht  $\gamma$ -Rhodan-butyronitril  $\text{NCS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  (G., B. 23, 2490).

**2.3-Dichlor-butansäuren-(1),  $\alpha,\beta$ -Dichlor-buttersäuren**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

a)  **$\alpha,\beta$ -Dichlorbuttersäure vom Schmelzpunkt  $63^\circ$ , „Crotonsäuredichlorid“**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Man leitet Chlor in eine Lösung von Crotonsäure in Schwefelkohlenstoff, verdunstet die Lösung, saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisiert sie aus wenig Äther um (J. WISLICENUS, A. 248, 283). MICHAEL, BROWNE (Am. 9, 282; J. pr. [2] 36, 174) sättigen eine im Kältegemisch (aus Kochsalz und Eis) befindliche Lösung von 1 Tl. Crotonsäure in 40 Tln. Schwefelkohlenstoff mit Chlor, lassen 3 Tage kalt stehen, leiten wieder Chlor ein usw.; der Schwefelkohlenstoff wird verdunstet, der Rückstand in wäbr. Sodalösung gelöst, die filtrierte Lösung angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt und der nach Abdunsten des Äthers zurückbleibende Rückstand aus Äther und Ligroin umkrystallisiert. Man übergießt abgekühlte Crotonsäure mit einer Lösung von etwas mehr als der theoretischen Menge Chlor in Kohlenstofftetrachlorid, läßt im Sonnenlicht stehen, entfernt das Kohlenstofftetrachlorid durch Erhitzen im Vakuum, fraktioniert und krystallisiert aus Petroläther um (MICHAEL, BUNGE, B. 41, 2910). Wurde fast ausschließlich bei der Einw. von Chlor in Chloroform- oder Schwefelkohlenstoff-Lösung, im Sonnenlicht, auf die vor dem Jahre 1895 bereitete, nicht völlig reine (vgl. WISLICENUS, C. 1897 II, 259) Isocrotonsäure erhalten (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 238, 258; vgl. WISLICENUS, A. 248, 301). Das Chlorid der  $\alpha,\beta$ -Dichlor-buttersäure entsteht beim Einleiten von Chlor im Dunkeln in Crotonaldehyd bei  $0^\circ$ ; man zerlegt es durch eine kalte, wäbr. Lösung von  $\text{NaHCO}_3$ , schüttelt die Lösung mit Äther aus, übersättigt dann mit verdünnter Schwefelsäure und zieht wieder mit Äther aus (ZEISEL, M. 7, 360). — Prismen (aus Äther). F:  $62,5-63^\circ$  (WISLICENUS, A. 248, 283),  $63^\circ$  (M., BU.). Kp<sub>20</sub>:  $124-125^\circ$  (M., BU.),  $124,5^\circ$  (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 256); Kp<sub>77</sub>:  $132-133^\circ$  (korr.) (ZEISEL, M. 7, 364). Siedet an der Luft unter Entwicklung von etwas HCl bei  $212-216^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform (WISLICENUS, A. 248, 285). 1 Tl. absoluter Äther löst bei  $10,5^\circ$  3,28 Tle.; fast ebenso leicht löslich in Alkohol (W.). Zerfließt beim Übergießen mit wenig Wasser (ZEISEL, M. 7, 365); mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  bildet sich ein Öl  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}(\text{OH})_2$ , mit viel Wasser eine trübe Emulsion, welche sich nach längerem Stehen in zwei klare Schichten trennt (WISLICENUS, A. 248, 285). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ :  $8,2 \times 10^{-3}$  (M., BU.). — Geht mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt, zum größeren Teil in die stereoisomere Dichlorbuttersäure „Isocrotonsäuredichlorid“ über (MICHAEL, BUNGE, B. 41, 2911). Wird durch überschüssiges Natron in Chlorwasserstoff, wenig  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure und viel  $\alpha$ -Chlor-isocrotonsäure zerlegt (WISLICENUS, A. 248, 288; vgl. MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 256). Beim Kochen mit wäbr. Sodalösung entstehen:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\alpha$ -Chlor-propylen (vgl. Bd. I, S. 198),  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure,  $\alpha$ -Chlor-isocrotonsäure und etwas Propionaldehyd (WISLICENUS, A. 248, 297). —  $\text{AgC}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Körniger Niederschlag (Z.). — Das Bariumsalz ist ein in Wasser sehr leicht löslicher Gummi (ZEISEL, M. 7, 395).

**Methylester**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Man läßt das Chlorid der  $\alpha,\beta$ -Dichlor-buttersäure („Crotonsäuredichlorid“) in Methylalkohol eintropfen (ZEISEL, M. 7, 368). — Flüssig. Kp:  $82,7-85,7^\circ$  (korr.) bei 28 mm; siedet bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung bei  $174-180^\circ$ . D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,2809; D<sub>15,5</sub><sup>20</sup>: 1,2614; D<sub>15,5</sub><sup>15</sup>: 1,2355.

**Äthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Sättigen einer Lösung von  $\alpha,\beta$ -Dichlor-buttersäure (F:  $63^\circ$ ) in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (MICHAEL, BROWNE, Am. 9, 285). — Flüssig. Kp<sub>35</sub>:  $96^\circ$ . — Liefert mit alkoholischem Kali (2 Mol. Base auf 1 Mol. Ester)  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure.

**Chlorid**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{OCl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COCl}$ . B. Durch Einleiten von Chlor in Crotonaldehyd im Dunkeln bei  $0^\circ$  (ZEISEL, M. 7, 360). — Sehr widerlich riechende, schwach rauchende Flüssigkeit. Kp<sub>30</sub>:  $67,5-71^\circ$ ; Kp<sub>47</sub>:  $163,3-164,3^\circ$  (korr.). — Bei der Zersetzung mit wäbr. Natriumdicarbonat-Lösung entsteht  $\alpha,\beta$ -Dichlor-buttersäure („Crotonsäuredichlorid“).

b)  **$\alpha,\beta$ -Dichlor-buttersäure vom Schmelzpunkt  $78^\circ$ , „Isocrotonsäuredichlorid“**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei 30–40-stündigem Erhitzen von  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy-buttersäure oder von  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure mit Salzsäure (bei  $0^\circ$  gesättigt) auf

100° (MELIKOW, A. 234, 201; vgl. MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 260). Aus der bei 125° schmelzenden  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxy-buttersäure (s. Syst. No. 223) und Salzsäure bei 100° (MEL., PETRENKO-KRITSCHENKO, A. 266, 372; vgl. MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 259). Durch 50-stdg. Erhitzen von „Crotonsäuredichlorid“ mit bei 0° gesättigter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (MICHAEL, BUNGE, B. 41, 2911). — Lange Prismen. F: 72–73° (MELIKOW, PETRENKO-KRITSCHENKO, A. 266, 372), 78° (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 260).  $K_{p_{18}}$ : 130–131° (MI., BU.);  $K_{p_{20}}$ : 131,5° (MI., SCH.). Äußerst löslich in Alkohol und Äther, viel weniger in Wasser (MELIKOW). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ :  $6,1 \times 10^{-3}$  (MI., BU., B. 41, 2911). Wird von alkoholischem Kali in HCl,  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure und wenig  $\alpha$ -Chlor-isocrotonsäure zerlegt (MI., SCH.). —  $AgC_4H_5O_2Cl_2$ . Krystallinischer Niederschlag (MEL., A. 234, 202). —  $Ba(C_4H_5O_2Cl_2)_2 + 3H_2O$ . Prismen. Zersetzt sich oberhalb 75° (MEL., A. 234, 202). —  $Zn(C_4H_5O_2Cl_2)_2$ . Blättchen (MEL., A. 234, 202).

**3.4-Dichlor-butansäure-(1),  $\beta$ , $\gamma$ -Dichlor-buttersäure**  $C_4H_5O_2Cl_2 = CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des 3.4-Dichlor-butannitrils mit Salzsäure (LESPIEAU, C. r. 129, 225). Durch Verseifung von 4-Chlor-buten-(2)-nitril-(1) (L., C. r. 130, 1410) oder von 4-Brom-buten-(2)-nitril-(1) (L., C. r. 138, 1051) mit Salzsäure. — F: 48–50°;  $K_{p_8}$ : 123° (geringe Zers.) (L., Bl. [3] 33, 465). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Eisessig, ziemlich in siedendem Ligroin, sehr wenig in kaltem Ligroin (L., Bl. [3] 33, 465). — Geht beim Erhitzen am Rückflußkühler in einem langsamen Luftstrom auf 200–215° oder beim Erwärmen mit Wasser

und Kaliumcarbonat zum Teil in das Oxycrotonsäurelacton  $CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O$  über (L., C. r. 138, 1051; C. r. 141, 43; Bl. [4] 1, 1114). Mit Kalilauge entsteht  $\gamma$ -Chlor-crotonsäure (L., Bl. [3] 33, 466).

**Äthylester**  $C_6H_{10}O_2Cl_2 = CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Farblose Flüssigkeit von durchdringendem Fruchtgeruch (LESPIEAU, Bl. [3] 33, 465).  $K_{p_{20}}$ : 206–209°;  $K_{p_{12}}$ : 92° (L., C. r. 129, 225). D°: 1,273 (L., Bl. [3] 33, 465). — Wird von Zinkstaub und Alkohol bei 60° nicht angegriffen (L., Bl. [3] 33, 465).

**Amid**  $C_4H_5ONCl_2 = CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dem  $\beta$ , $\gamma$ -Dichlor-butyronitril durch Sättigen mit Chlorwasserstoff und Versetzen mit 1 Volum Salzsäure von 22° B $\acute{e}$  (LESPIEAU, Bl. [3] 33, 465). — Krystalle (aus siedendem Benzol). F: 74–75°.

**Nitril**  $C_4H_5NCl_2 = CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Durch Einw. von  $PCl_5$  auf eine kalte ätherische Lösung des  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy-butyronitrils (LESPIEAU, C. r. 129, 225). — Flüssig.  $K_{p_{25}}$ : 113–114° (L., C. r. 129, 225);  $K_{p_{13}}$ : 100–102° (L., Bl. [3] 33, 465). D°: 1,314 (L., C. r. 129, 225). — Liefert beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor am Rückflußkühler Crotonsäure (L., Bl. [3] 33, 465).

**x,x-Dichlor-butansäure-(1), x,x-Dichlor-buttersäure.**  $C_4H_5O_2Cl_2$ . B. Entsteht neben Tetrachlorbuttersäure beim Durchleiten von Chlor durch Buttersäure im Sonnenlichte, zuletzt bei 100° (PELOUZE, GÉLIS, A. ch. [3] 10, 447); hierbei entsteht zugleich Hexachloräthan (NAUMANN, A. 119, 120). — Nicht ganz unzersetzt siedende Flüssigkeit. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol (P., G.).

**Äthylester**  $C_6H_{10}O_2Cl_2 = C_4H_5Cl_2O_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Auflösen der x,x-Dichlor-buttersäure in Äthylalkohol und gelindes Erwärmen mit Schwefelsäure (PELOUZE, GÉLIS, A. ch. [3] 10, 449). — Flüssig.

**2.2.3-Trichlor-butansäure-(1),  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trichlor-buttersäure**  $C_4H_3O_2Cl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Butyrylchloral  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CHO$  mit rauchender Salpetersäure (KRÄMER, PINNER, B. 3, 389; vgl. P., B. 8, 1562). Beim Sättigen von (mit 5 Tln. Schwefelkohlenstoff übergossener)  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure oder  $\alpha$ -Chlor-isocrotonsäure mit Chlor unter Kühlung (VALENTIN, B. 28, 2661). — Krystallisiert aus Petroleumhexan meist in Tafelchen, seltener in Nadeln. Zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an und geht dabei in ein Öl über, das sich in 20–25 Tln. Wasser klar löst (VALENTIN, B. 28, 2662). F: 60° (KAHLBAUM, B. 12, 2337).  $K_p$ : 236–238° (JUDSON, B. 3, 785). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 65, 423. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 194. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 18°: ca. 0,18 (DRUCKER, Ph. Ch. 49, 568). — Das Natriumsalz zerfällt beim Erwärmen (VALENTIN, B. 28, 2663) oder beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und 1.1-Dichlorpropen-(1)  $CH_3 \cdot CH : CCl_2$  (JUDSON, B. 3, 788). Elektrolyse: TRÖGER, EWERS, J. pr. [2] 59, 464. Durch Zinkstaub und Wasser geht die  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trichlor-buttersäure in  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure  $CH_3 \cdot CH : CCl \cdot CO_2H$  über (KRÄMER, PINNER, A. 158, 50). —  $NH_4C_4H_3O_2Cl_3$ . Schuppen (JUDSON, B. 3, 786; vgl. PINNER, B. 8, 1566). —  $AgC_4H_3O_2Cl_3$ . Krystalle (JUDSON, B. 3, 786; vgl. PINNER, B. 8, 1566). —  $Ca(C_4H_3O_2Cl_3)_2$ . In Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich (GARZABOLI-THURNLAKE, A. 182, 185). —  $Pb(C_4H_3O_2Cl_3)_2$ . Leicht löslich in

Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser (GARZAROLLI-THURNLAKH, A. 182, 184). —  $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Äther (JUDSON, B. 3, 786).

Äthylester  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Man erhitzt  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trichlorbuttersäure mit dem doppelten Gewicht Alkohol und 10% Schwefelsäure 3 Tage im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (PERKIN, Soc. 65, 424; vgl.: JUDSON, B. 3, 787; PINNER, B. 8, 1566). — Kp:  $212^\circ$  (J.); Kp<sub>760</sub>:  $174,2^\circ$  (kort.) (P.); Kp<sub>7</sub>:  $101,5^\circ$  (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 43, 595).  $D_4^{20}$ : 1,3301;  $D_4^{25}$ : 1,3138;  $D_4^{30}$ : 1,3049 (P.). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN. — Bei der Reduktion mit Zink in feuchter ätherischer Lösung entsteht der Äthylester der  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 43, 595).

Chlorid  $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCl}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{COCl}$ . B. Aus der  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trichlor-buttersäure und  $\text{PCl}_3$  (JUDSON, B. 3, 787; vgl. PINNER, B. 8, 1566). — Kp:  $162-166^\circ$ .

Amid  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONCl}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . B. Aus  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trichlor-butrylchlorid und wäBr. Ammoniak (JUDSON, B. 3, 788; vgl. PINNER, B. 8, 1560). — Schuppen (aus Alkohol). F:  $96^\circ$ . In kaltem Wasser schwer löslich.

**2.3.3-Trichlor-butansäure-(1),  $\alpha,\beta,\beta$ -Trichlor-buttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Man leitet (unter Kühlung) Chlor in mit 5 Tln. Schwefelkohlenstoff über-gossene  $\beta$ -Chlor-crotonsäure oder  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure ein und läßt dann 24 Stunden im Dunkeln stehen (SZENIC, TAGGESELL, B. 28, 2665). — Tafeln (aus Ligroin). F:  $51,5-52^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Bei der Reduktion mit Zink entstehen  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure und wenig  $\beta$ -Chlor-crotonsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser und Natriumcarbonat in  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$  und 1.2-Dichlor-propen. Liefert mit alkoholischer Kalilauge 2.3-Dichlor-crotonsäure neben wenig 2.3-Dichlor-isocrotonsäure.

**2.2.4-Trichlor-butansäure-(1),  $\alpha,\alpha,\gamma$ -Trichlor-buttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{CH}_2\cdot\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Oxydation des  $\alpha,\alpha,\gamma$ -Trichlor-butrylaldehyds mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (NATTERER, M. 4, 551). — Krystalle. F:  $73-75^\circ$ . Löslich in 20 Tln. Wasser (N., M. 4, 553). Kleine Mengen lassen sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destillieren, bei der Destillation größerer Mengen entweicht  $\text{HCl}$  (N., M. 5, 262). — Ein Chloratom — das in der  $\gamma$ -Stellung befindliche — tritt leicht aus, z. B. beim Behandeln der Säure mit Alkalien, zugleich erfolgt teilweise Lactonbildung. Die beiden anderen Atome Chlor treten nur schwierig und dann gleichzeitig aus. Verliert beim Schütteln mit Zinkstaub und Wasser und ebenso beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung auf  $100^\circ$  kein Chlor. Bei anhaltendem Kochen mit 100 Tln. Wasser resultiert eine Säure  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (?). Liefert mit Hydroxylamin keine stickstoffhaltige Verbindung (N., M. 5, 258).

**x.x.x.x-Tetrachlor-butansäure-(1), x.x.x.x-Tetrachlor-buttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_4$ . B. Beim Chlorieren der Buttersäure im Sonnenlicht (neben x.x-Dichlor-buttersäure) (PELOUZE, GÉLIS, A. ch. [3] 10, 434). — Säulen. F:  $140^\circ$ . Destilliert unzersetzt.

**2-Brom-butansäuren-(1),  $\alpha$ -Brom-buttersäuren**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

a) **Optisch aktive  $\alpha$ -Brom-buttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

Isobutylester  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus dem Isobutylester der linksdrehenden  $\alpha$ -Oxy-buttersäure und  $\text{PBr}_3$  in Chloroform (GUYE, JORDAN, Bl. [3] 15, 495). — Kp:  $205^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,216.  $n_D^{20}$ : 1,4483.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+6,7^\circ$ .

b) **dl- $\alpha$ -Brom-buttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von Buttersäure mit Brom im geschlossenen Rohr (SCHNEIDER, J. 1861, 456; NAUMANN, A. 119, 115; FRIEDEL, MACHUCA, A. 120, 283; TUPOLEW, A. 171, 249; SCHREINER, A. 197, 14; LEY, Z. 9, 129). Man läßt zu 50 Tln. siedender Buttersäure und 5 Tln. Schwefel 100 Tle. Brom tropfen (GENVRESSE, Bl. [3] 7, 366). Man versetzt Buttersäure in Gegenwart von rotem Phosphor anfangs tropfenweise mit Brom, erwärmt dann bis  $100^\circ$  und zersetzt das gebildete Bromid mit kochendem Wasser (VOLHARD, A. 242, 161; MICHAEL, B. 34, 4043). Aus Silberbutyrat und Brom bei gewöhnlicher Temperatur (BORODIN, A. 119, 123). — Darst. Aus 250 g (käuflicher Gärungs-) Buttersäure, 35 g rotem Phosphor und 880 g trocknem Brom; die zuletzt auf dem Wasserbad erwärmte Mischung wird langsam in 1 Liter heißes Wasser eingetropft, nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Öl abgesehen und dreimal mit  $\frac{1}{2}$  Liter Äther ausgeschüttelt; die ätherischen Auszüge werden verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute 365 g Brombuttersäure (E. FISCHER, MOUNEYRAT,

**B. 33**, 2387). — Farbloses Öl. F:  $-4^\circ$  (LESPIEAU, *C. r.* **139**, 739). Siedet bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt (BORODIN, *A.* **119**, 123).  $K_{P_{250}}$ :  $181-182^\circ$  (korr.);  $K_{P_{74}}$ :  $148,3^\circ$  bis  $149^\circ$  (korr.) (PERKIN, *Soc.* **65**, 429);  $K_{P_{25}}$ :  $127-128^\circ$  (E. FISCHER, MOUNEYRAT, *B.* **33**, 2387);  $K_{P_{20}}$ :  $114-115^\circ$  (LESPIEAU, *C. r.* **139**, 739; *Bl.* [3] **33**, 59);  $K_{P_{13}}$ :  $108-110^\circ$  (LIGHTY, *A.* **319**, 370);  $K_{P_{12}}$ :  $105-107^\circ$  (MICHAEL, *B.* **34**, 4043).  $D_4^{25}$ :  $1,5855$ ;  $D_4^{15}$ :  $1,5735$ ;  $D_4^{10}$ :  $1,5669$ ;  $D_4^{25}$ :  $1,5620$  (PERKIN, *Soc.* **65**, 429);  $D^{15}$ :  $1,54$  (SCHNEIDER, *J.* **1861**, 457). Löslich in 14,5 bis 15 Tln. Wasser (SCH., *J.* **1861**, 457). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **83**, 1428. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **65**, 429. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $1,06 \times 10^{-3}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 655). —  $\alpha$ -Brom-buttersäure geht bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd im Vakuum in das Anhydrid  $(C_4H_6BrO)_2O$  über (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **27**, 2950). Das Natriumsalz liefert bei der Destillation im Vakuum das Lactid  $C_8H_{12}O_4$  der  $\alpha$ -Oxy-buttersäure und wenig Crotonsäure (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **26**, 264; *A.* **279**, 101). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-buttersäure mit Wasser oder mit wäbr. Alkalien können entstehen:  $\alpha$ -Oxy-buttersäure, Crotonsäure und „Butodiglykolsäure“  $HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$  (FITTIG, THOMSON, *A.* **200**, 83; LOSSEN, SMELKUS, *A.* **342**, 139); quantitativer Verlauf und Geschwindigkeit der Zersetzung: LOSSEN, SMELKUS, *A.* **342**, 139. Dynamik der Ersetzung des Broms durch Hydroxyl: SEUBER, *Soc.* **95**, 1827. Hydroxylamin reagiert mit  $\alpha$ -Brom-buttersäure bei tagelangem Erhitzen auf  $60^\circ$  unter Bildung von  $\alpha$ -Oximino-buttersäure (HANTZSCH, WILD, *A.* **289**, 297). — Geschwindigkeit der Veresterung der  $\alpha$ -Brom-buttersäure: LIGHTY, *A.* **319**, 374. Bei der Einw. von Triäthylamin auf  $\alpha$ -Brom-buttersäure entsteht  $\alpha$ -Oxy-buttersäure (DUVILLIER, *Bl.* [2] **48**, 3).

Die Salze der  $\alpha$ -Brombuttersäure krystallisieren schlecht.  $NaC_4H_6O_2Br + \frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **26**, 264; *A.* **279**, 100). —  $AgC_4H_6O_2Br$ . Krystallinischer Niederschlag (SCHNEIDER, *J.* **1861**, 458). —  $Pb(C_4H_6O_2Br)_2$ . Pflasterartiger Niederschlag. Ziemlich löslich in Alkohol (SCH., *J.* **1861**, 457). —  $Pb(C_4H_6O_2Br)_2 + 2PbO$  (SCH., *J.* **1861**, 458).

**Methylester**  $C_5H_9O_2Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man versetzt 4 Tle. Methylalkohol mit 5 Tln. des rohen Produkts, welches bei der Einw. von Brom auf Buttersäure entsteht, und erhitzt 6–8 Stunden zum Sieden (DUVILLIER, *A. ch.* [5] **17**, 555). —  $K_p$ :  $165^\circ$  bis  $172^\circ$ .

**Äthylester**  $C_6H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Behandlung des Rohproduktes der Bromierung der Buttersäure mit Alkohol (VOLHARD, *A.* **242**, 162). Aus (roher)  $\alpha$ -Brom-buttersäure, Alkohol und Schwefelsäure (MICHAEL, GRAVES, *B.* **34**, 4041). Aus  $\alpha$ -Brom-buttersäure, Äthylalkohol und Salzsäure (SCHREINER, *A.* **197**, 15). Man erhitzt Buttersäurechlorid mit Brom und Schwefelkohlenstoff, trägt das Reaktionsprodukt in absol. Alkohol ein, fällt mit Wasser und fraktioniert (MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 92). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $178^\circ$  (korr.) (TUPOLEW, *A.* **171**, 250);  $K_{P_{764,6}}$ :  $177,5^\circ$  (MICHAEL, *B.* **34**, 4041);  $K_{P_{250}}$ :  $139,5-140^\circ$  (korr.) (PERKIN, *Soc.* **65**, 429).  $D^{12}$ :  $1,345$  (CAHOUS, *A. Spl.* **2**, 77);  $D_4^{25}$ :  $1,3480$ ;  $D_4^{20}$ :  $1,3297$ ;  $D_4^{15}$ :  $1,3245$  (PERKIN, *Soc.* **65**, 429). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* **63**, 429. — Beim Kochen von  $\alpha$ -Brom-buttersäureester mit fein verteiltem Silber entstehen Äthylbromid, Alkohol, Buttersäureester, zwei diastereoisomere symm. Diäthylbernsteinsäurediäthylester und Isocrotonsäureester (?) (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* **13**, 474, 479). Beim Erwärmen mit wäbr. Kali, Baryt oder Kaliumcarbonat entsteht als Hauptprodukt  $\alpha$ -Oxy-buttersäure neben geringeren Mengen Crotonsäure (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 102). Alkoholisches Kali erzeugt hauptsächlich  $\alpha$ -Äthoxy-buttersäure und nur äußerst wenig Crotonsäure (MICHAEL, *J. pr.* [2] **38**, 12 Anm., *B.* **34**, 4043). Beim Zusetzen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd und 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd zu 2 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Brom-buttersäureester entsteht der Diäthylester der  $\alpha$ -Thio-dibuttersäure  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot S \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (LOVÉN, *J. pr.* [2] **33**, 102).  $\alpha$ -Brom-buttersäureäthylester liefert bei der Behandlung mit Magnesium in Alkohol und nachfolgender Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser  $\alpha$ -Butyryl-buttersäureäthylester und Buttersäureäthylester (ZELTNER, *B.* **41**, 591; *J. pr.* [2] **78**, 116). Setzt sich mit Magnesiumjodid in ätherischer Lösung in  $\alpha$ -Jod-buttersäureester und Magnesiumbromid um (BODROUX, TABOUEY, *C. r.* **144**, 1217; *Bl.* [4] **1**, 911). Geschwindigkeit der Reaktion mit  $Na_2S_2O_3$ : SLATOR, TWISS, *Soc.* **95**, 98. — Gibt mit 3 Mol. Allyljodid in Äther in Gegenwart von Zink das Diallyl-allylopropyl-carbinol  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_3H_5) \cdot C(OH)(C_3H_5)_2$  neben dem Äthylester der  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ - $\beta$ -diäthyl- $\gamma$ -diallyl-buttersäure  $(C_3H_5)_2C(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 225) (A. REFORMATSKI, *B.* **41**, 4096; *C.* **1909** I, 736). Bei der Einw. von Natriumäthylat entsteht Äthoxybuttersäureäthylester (Hauptprodukt), Äthoxybuttersäure und der Ester einer Dicarbonsäure  $C_8H_{12}O_4$  (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *A.* **208**, 348; vgl. DUVILLIER, *A. ch.* [5] **17**, 532; SCHREINER, *A.* **197**, 16); quantitative Untersuchungen über den Verlauf dieser Reaktion: BISCHOFF, *B.* **32**, 1748, 1755, 1761. Die Kondensation mit Formaldehyd in Gegenwart von Zink in Benzol führt zu  $\alpha$ -Äthyl-hydracrylsäureäthylester,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ - $\alpha'$ -diäthyl-glutarsäurediäthylester,  $\alpha$ -Butyryl-buttersäureäthylester und Buttersäure-

äthylester (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 636). Die Kondensation mit Cuminol in Gegenwart von Zink führt zu  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -cumyl-hydracrylsäureäthylester  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (KALISCHEW, *Ж.* **37**, 905; *C.* **1906** I, 347). Aus  $\alpha$ -Brom-buttersäure-ester und überschüssigem Triäthylamin entsteht bei 100° hauptsächlich der Ester der  $\alpha$ -Oxy-buttersäure neben kleinen Mengen Buttersäureester, Crotonsäureester und Tetraäthylammoniumbromid (DUVILLIER, *Bl.* [3] **2**, 139).

**Anhydrid**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Br}_2 = (\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO})_2\text{O}$ . *B.* Bei der Destillation von 58 g  $\alpha$ -Brom-buttersäure mit 25 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **27**, 2950). —  $\text{Kp}_{10}$ : 148—152°.

**Chlorid**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{OClBr} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COCl}$ . *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Phosphortrichlorid auf 3 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Brom-buttersäure im Wasserbade (COLLET, *Bl.* [3] **15**, 1102). 100 g trockne  $\alpha$ -Brom-buttersäure werden mit 140 g Phosphorpentachlorid zusammengebracht und dann unter 25 mm Druck fraktioniert (E. FISCHER, RASKE, *A.* **340**, 180). Bei der Behandlung von Butyrylchlorid mit Brom unter Belichtung, neben  $\beta$ -Brom-butyrylchlorid und einer bei 40—42° schmelzenden Verbindung (MICHAEL, *B.* **34**, 4057). — Flüssig.  $\text{Kp}$ : 150—152° (C.).  $\text{Kp}_{12}$ : 43° (E. F., R.).  $\text{D}^{11}$ : 1,57 (C.).

**Bromid**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{OBr}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COBr}$ . *B.* Aus Butyrylbromid und Brom bei 100° (KASCHIRSKY, *Ж.* **13**, 88). Aus Buttersäure und Brom in Gegenwart von rotem Phosphor bei 100° (VOLHARD, *A.* **242**, 161). —  $\text{Kp}$ : 172—174°. — Gibt mit Zink in absol. Äther das Äthylketen  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CO}$  (STAUDINGER, KLEVER, *B.* **41**, 906).

**Amid**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{ONBr} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Benzollösung von  $\alpha$ -Brom-butyrylbromid (BISCHOFF, *B.* **30**, 2313). — Farblose, durchsichtige Blättchen (aus Benzol); Nadeln (aus Aceton).  $\text{F}$ : 112° (B.), 108° (LESPIEAU, *Bl.* [3] **33**, 59). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (B.). — Gibt beim Kochen mit wäbr. oder alkoh. Kali Propionaldehyd neben HCN und HBr (MOSSLER, *M.* **29**, 73). Physiologische Wirkung: v. d. ECCOHOUT, *A. Pth.* **57**, 338.

**3-Brom-butansäure-(1),  $\beta$ -Brom-buttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Sättigen von geschmolzener Crotonsäure mit Bromwasserstoff (BRULÉ, *Bl.* [4] **5**, 1019). Durch Anlagerung von HBr an Crotonsäurenitril (BR., *Bl.* [4] **5**, 1019) oder an Vinylessigsäurenitril (LESPIEAU, *C. r.* **139**, 738; *Bl.* [3] **33**, 58) und Verseifung des Reaktionsproduktes. —  $\text{F}$ : 17—18° (L.).  $\text{Kp}_{16}$ : 122° (L.). — Geht bei der Einw. von kalter n-Kalilauge in Crotonsäure über (L.).

**Äthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Sättigen der alkoholischen Lösung der  $\beta$ -Brom-buttersäure mit Bromwasserstoff (LESPIEAU, *C. r.* **139**, 739; *Bl.* [3] **33**, 59). Aus  $\beta$ -Brom-butyrylchlorid mit Alkohol (MICHAEL, *B.* **34**, 4057). —  $\text{Kp}_{755}$ : 183° (L.).

**Chlorid**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{OClBr} = \text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCl}$ . *B.* Bei der Behandlung von Butyrylchlorid mit Brom unter Belichtung, neben  $\alpha$ -Brom-butyrylchlorid und einer bei 40—42° schmelzenden Verbindung (MICHAEL, *B.* **34**, 4057).

**Amid**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{ONBr} = \text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Man sättigt Vinylessigsäurenitril (LESPIEAU, *C. r.* **139**, 738; *Bl.* [3] **33**, 58) oder Crotonsäurenitril (BRULÉ, *Bl.* [4] **5**, 1019) mit Bromwasserstoff, trägt die entstandene krystallinische Masse in konz. Bromwasserstoffsäure ein und verdünnt nach einer Stunde mit Wasser. — Krystalle (aus Chloroform).  $\text{F}$ : 92—93° (L.). — Geht bei der Einw. von kalter n-Kalilauge in Crotonsäureamid  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  über (L.).

**4-Brom-butansäure-(1),  $\gamma$ -Brom-buttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Butyrolacton und Bromwasserstoff bei 100° (HENRY, *C. r.* **102**, 369; *Bl.* [2] **46**, 65). Aus Cyclopropancarbonsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 175° (PERKIN, *Soc.* **67**, 118). —  $\text{F}$ : 32—33° (H.). Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: LICHTY, *A.* **319**, 384.

**Methylester**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Man löst  $\gamma$ -Brombuttersäure in Methylalkohol und setzt Schwefelsäure zu (HENRY, *C. r.* **102**, 369). —  $\text{Kp}$ : 186—187°.  $\text{D}$ : 1,450.

**Äthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Brom-buttersäure, Äthylalkohol und Schwefelsäure (HENRY, *C. r.* **102**, 369). —  $\text{Kp}$ : 196—197° (H.), 192° (LESPIEAU, *Bl.* [3] **33**, 59).  $\text{D}$ : 1,363 (HENRY).

**Nitril**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NBr} = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ . *B.* Man läßt ein Gemisch aus 200 g Trimethylenbromid mit 60 g Cyankalium von 96—98%, gelöst in 120 ccm warmem Wasser und 600 ccm Alkohol von 95%, 12 Stunden bei 40° stehen, destilliert dann den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und fraktioniert das abgeschiedene Öl (als Neben-

produkt entsteht Trimethylendicyanid) (GABRIEL, *B.* **22**, 3336; vgl. MICHAEL, *Am.* **30**, 161). — Öl. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 205° (GABRIEL).  $Kp_{12}$ : 91° (MICHAEL). — Die Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid führt zu Äthylcyclopropylketon, Äthylamylketon und Äthyl- $[\gamma$ -brom-propyl]-keton (BRUYLANTS, *C.* **1909** I, 1860; *R.* **28**, 238).

**4-Chlor-3-brom-butansäure-(1),  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -brom-buttersäure**  $C_4H_6O_2ClBr = CH_2Cl \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Verseifen des Nitrils  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CN$  mittels Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende wäbr. Suspension (LESPIEAU, *C. r.* **136**, 1266; *Bl.* [3] **33**, 63) oder durch Verseifen des genannten Nitrils mit rauchender Salzsäure (LESPIEAU, *C. r.* **138**, 1051). Aus dem Nitril  $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CN$  und Phosphortribromid (LESPIEAU, *Bl.* [3] **33**, 63). — F: 48–49° (L.).

**2,2-Dibrom-butansäure-(1),  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-buttersäure**  $C_4H_6O_2Br_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-buttersäure und Brom in geschlossenem Rohr bei 150° (SCHNEIDER, *J.* **1861**, 458). — Dickes Öl (SCHNEIDER).  $Kp$ : 150° bei 3 mm (FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* **2**, 72). Löslich in 30 Tln. Wasser (SCH.). Spez. Gew.: 1,97 (SCH.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in geschlossenem Rohr auf 120° in HBr und  $\alpha$ -Brom-crotonsäure (ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* **15**, 49). Letztere Säure entsteht auch beim Kochen der  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-buttersäure mit Barytwasser oder beim Digerieren derselben mit  $Ag_2CO_3$  (E., M.) oder auch beim Behandeln der  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-buttersäure mit alkoholischer Kalilauge oder Ammoniak (MICHAEL, NORTON, *Am.* **2**, 15). Beim Erhitzen mit Silberpulver entstehen Xeronsäureanhydrid (Diäthylmaleinsäureanhydrid) und Buttersäure (OTTO, *A.* **239**, 276).

**2,3-Dibrom-butansäuren-(1),  $\alpha,\beta$ -Dibrom-buttersäuren**  $C_4H_6O_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ .

a)  **$\alpha,\beta$ -Dibrom-buttersäure vom Schmelzpunkt 87°, „Crotonsäuredibromid“**  $C_4H_6O_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Übergießen von Crotonsäure mit Brom (KÖRNER, *A.* **137**, 234) oder bei der Einw. von Brom auf Crotonsäure in Schwefelkohlenstoff- oder Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (neben geringen Mengen des „Isocrotonsäuredibromids“) (MICHAEL, NORTON, *Am.* **2**, 12; *J.* **1880**, 790; C. KOLBE, *J. pr.* [2] **25**, 386; J. WISLICENUS, *A.* **248**, 332; MICHAEL, *J. pr.* [2] **46**, 274, 276; **52**, 291, 371; J. A. WISLICENUS, Inaug.-Dissertation [Leipzig 1892]. Durch Einw. von Brom auf Crotonsäurenitril und nachherige Verseifung mit Salzsäure (SCHINDLER, *M.* **12**, 413). \*Bei der Einw. von Brom im Sonnenlicht auf die Schwefelkohlenstoff-Lösung der vor dem Jahre 1895 bereiteten, nicht völlig reinen Isocrotonsäure (vgl. J. A. WISLICENUS, *C.* **1897** II, 259) bildete sich fast ausschließlich „Crotonsäuredibromid“; bei der Einw. im Dunkeln entsteht daneben „Isocrotonsäuredibromid“ (J. A. WISLICENUS, Inaug.-Dissert. [Leipzig 1892]; vgl.: KOLBE, *J. pr.* [2] **25**, 396; J. WISLICENUS, LANGBEIN, *A.* **248**, 318; MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] **46**, 241, 242, 258). Entsteht in geringer Menge neben „Isocrotonsäuredibromid“ beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-crotonsäure oder  $\alpha$ -Brom-isocrotonsäure mit (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohre auf 100° (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] **46**, 262). Durch Oxydation von frisch dargestelltem  $\alpha,\beta$ -Dibrom-butyraldehyd mittels kalter Salpetersäure (VIGNIER, *C. r.* **149**, 403). — Lange Nadeln (aus Äther); monokline Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff) (HAUSHOFER, *J.* **1881**, 705). F: 87° (MICHAEL, NORTON, *Am.* **2**, 13). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol (M., N., *Am.* **2**, 13). — Geht beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure teilweise in „Isocrotonsäuredibromid“ über (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] **46**, 263). Beim Erwärmen mit wäbr. Jodkaliumlösung wird Jod ausgeschieden und Crotonsäure gebildet (ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* **15**, 49). Zerfällt beim Kochen mit 10 Tln. Wasser in HBr,  $\alpha$ -Brom-isocrotonsäure und eine Bromoxybuttersäure und beim Kochen mit 10 Tln. Wasser +  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Soda in  $CO_2$ , HBr,  $\alpha$ -Brom-propylen, Propionaldehyd,  $\alpha$ -Brom-isocrotonsäure und Bromoxybuttersäure (KOLBE, *J. pr.* [2] **25**, 387, 391; vgl. ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* **15**, 49; MICHAEL, BROWNE, *J. pr.* [2] **35**, 257; WISLICENUS, LANGBEIN, *A.* **248**, 325). Beim Behandeln mit wäbr. Alkalien werden 96,5%  $\alpha$ -Brom-isocrotonsäure und 3,5%  $\alpha$ -Brom-crotonsäure gebildet (KOLBE, *J. pr.* [2] **25**, 394; MICHAEL, BROWNE, *Am.* **9**, 280; *J. pr.* [2] **35**, 257; MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] **46**, 257). Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge entstehen ca. 90%  $\alpha$ -Brom-isocrotonsäure und ca. 10%  $\alpha$ -Brom-crotonsäure (MICHAEL, NORTON, *Am.* **2**, 13; ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* **15**, 49; vgl. MICHAEL, BROWNE, *J. pr.* [2] **35**, 257).

**Äthylester**  $C_6H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Sättigen der alkoholischen Lösung von „Crotonsäuredibromid“ mit Chlorwasserstoff (MICHAEL, BROWNE, *Am.* **9**, 281). — Flüssig.  $Kp$ : 113° bei 30 mm. — Liefert mit 2 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge  $\alpha$ -Brom-crotonsäure (M., B.). Geht mit Zinkspänen in ätherischer Lösung in Crotonsäureäthylester über (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] **43**, 590).

Chlorid  $C_4H_5OClBr_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COCl$ . *B.* Aus „Crotonsäuredibromid“ in wenig Phosphoroxychlorid durch Phosphorpentachlorid unter Kühlung durch Eiswasser (KOHLE, *Am.* 42, 393). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ : 112°.

Nitril  $C_4H_5NBr_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CN$ . *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Brom auf Allylcyanid, neben viel  $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-buttersäurenitril und neben ungesättigten monobromierten Nitrilen (BRULÉ, *Bl.* [4] 5, 1020; vgl. PALMER, *Am.* 11, 91; LIPPMANN, *M.* 12, 407).

b)  $\alpha$ , $\beta$ -Dibrom-buttersäure vom Schmelzpunkt 59°. „Isocrotonsäuredibromid“  $C_4H_5O_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Wurde aus der vor dem Jahre 1895 bereiteten, nicht völlig reinen Isocrotonsäure (vgl. J. A. WISLICENUS, *C.* 1897 II, 259) mit Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung im Dunkeln erhalten (neben „Crotonsäuredibromid“) (J. A. WISLICENUS, LANGBEIN, *A.* 248, 318; MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 241, 242, 259; J. A. WISLICENUS, Inaug.-Dissert. [Leipzig 1892]). In geringer Menge neben „Crotonsäuredibromid“ bei der Einw. von Brom auf Crotonsäure in Schwefelkohlenstoff-Lösung (MICHAEL, *J. pr.* [2] 42, 281; 52, 371; J. A. WISLICENUS, Inaug.-Dissert. [Leipzig 1892]). Aus  $\alpha$ -Brom-crotonsäure oder  $\alpha$ -Brom-isocrotonsäure oder „Crotonsäuredibromid“ durch Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) im geschlossenen Rohr (M. SCH., *J. pr.* [2] 46, 262). Aus dem Nitril  $CH_3 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CN$  (?), einem Nebenprodukt der Einw. von Brom auf Allylcyanid, durch Anlagerung von HBr und nachfolgende Verseifung (LESPIEAU, *Bl.* [3] 33, 66). — Kleine Nadeln (aus Ligroin). Zerfließlich (J. A. WISLICENUS, Inaug.-Dissert. [Leipzig 1892]). *F.*: 58–59° (M., SCH.). Viel löslicher als „Crotonsäuredibromid“ in Ligroin usw. (M., SCH.). — Liefert bei der Zersetzung mit wäbr. Alkalien fast gleiche Mengen  $\alpha$ -Brom-crotonsäure und  $\alpha$ -Brom-isocrotonsäure (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 263; 52, 368; J. A. WISLICENUS, Inaug.-Dissert. [Leipzig 1892]).

2.4-Dibrom-butansäure-(1)-äthylester,  $\alpha$ , $\gamma$ -Dibrom-buttersäure-äthylester  $C_6H_{10}O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man läßt auf Cyclopropan-carbonsäure oder auf deren Chlorid Brom und Phosphor einwirken und setzt das erhaltene  $\alpha$ , $\gamma$ -Dibrombuttersäurebromid mit absol. Alkohol um (KISHNER, *Ze.* 41, 660; *C.* 1909 II, 1130). —  $Kp_{52}$ : 149° bis 150°.  $D_4^{20}$ : 1,6990.  $n_D^{20}$ : 1,4960. — Mit Zinkstaub und Alkohol entsteht Buttersäure.

3.4-Dibrom-butansäure-(1),  $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-buttersäure  $C_4H_5O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Vinyllessigsäure und Brom in Schwefelkohlenstoff bei 0° (FICHTER, SONNENBORN, *B.* 35, 942). Durch Verseifen des Nitrils  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CN$  mittels rauchender Bromwasserstoffsäure bei 110° (LESPIEAU, *C. r.* 136, 1266). Man löst  $\beta$ , $\gamma$ -Dibrombutyramid in wäbr. Bromwasserstoffsäure und leitet Bromwasserstoff bei 100° ein (L., *Bl.* [3] 33, 62). Durch Verseifen des Nitrils  $CH_2Br \cdot CH \cdot CH \cdot CN$  mit Bromwasserstoffsäure (LESPIEAU, *C. r.* 138, 1051). Durch Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure auf das Oxy-crotonsäurelacton  $CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot O$  (LESPIEAU, *C. r.* 138, 1051; *Bl.* [3] 33, 466). — Krystalle (aus wenig Schwefelkohlenstoff). *F.*: 49–50° (F., S.; L.). — Liefert mit Zinkstaub in Alkohol Vinyllessigsäure (L., *Bl.* [3] 33, 63). Liefert beim Kochen mit Wasser  $\beta$ -Brombutyrolacton, welches sofort in das  $\beta$ -Oxy-butyrolacton übergeht (F., S., *B.* 35, 942).

Äthylester  $C_6H_{10}O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung des Nitrils  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CN$  mit HBr (LESPIEAU, *Bl.* [3] 33, 63). —  $Kp_{13}$ : 125°. — Liefert bei der Einw. von Zinkstaub in Gegenwart von Alkohol eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 118–119° (Vinyllessigsäureäthylester?).

Amid  $C_4H_7ONBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Auflösen des Nitrils  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CN$  in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (unter Kühlung) (LESPIEAU, *C. r.* 138, 1050; *Bl.* [3] 33, 61). Durch Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure in der Kälte auf das bei der Einw. von Brom auf Allylcyanid als Nebenprodukt erhaltene Nitril  $CH_2Br \cdot CH \cdot CH \cdot CN$  (?) vom  $Kp_{12}$ : 84–85° (LESPIEAU, *Bl.* [3] 33, 65). — Krystalle (aus siedendem Chloroform). *F.*: 85–86° (L.). Löslich in kaltem Äther und Alkohol, heißem Chloroform und Benzol (L.). — Unbeständig. Geht beim Aufbewahren in einen roten Sirup über (L., *Bl.* [3] 33, 62). Verliert in wäbr. alkoholischer Lösung unter dem Einfluß von verdünnter Kalilauge 1 Mol. HBr und geht in das Amid  $CH_2Br \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2$  über (L., *C. r.* 138, 1050). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung Vinylacetamid (BRULÉ, *Bl.* [4] 5, 1022).

Nitril  $C_4H_5NBr_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Bei der Einw. von Brom auf Allylcyanid, neben anderen Produkten (LESPIEAU, *C. r.* 137, 262; *Bl.* [3] 33, 61; BRULÉ, *Bl.* [4] 5, 1020). Aus dem Nitril  $CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CN$  und Phosphortribromid in Gegenwart von Chloroform (LESPIEAU, *C. r.* 136, 1265; *Bl.* [3] 33, 61, 467). —  $Kp_5$ : 124–126° (L., *Bl.* [3] 33, 467);  $Kp_{30}$ : 138,5–139° (L., *C. r.* 137, 262).  $D_4^{20}$ : 2,02 (L., *Bl.* [3] 33, 61). — Geht

beim Erhitzen unter Abspaltung von  $HBr$  in das Nitril  $CH_2Br \cdot CH \cdot CH \cdot CN$  über (LESPIEAU, *C. r.* 138, 1050). Liefert bei der Behandlung mit rauchender Salzsäure  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -Brombuttersäure (L., *C. r.* 138, 1051).

**2-Chlor-2,3-dibrom-butansäure-(1),  $\alpha$ -Chlor- $\alpha,\beta$ -dibrom-buttersäure**  $C_4H_5O_2ClBr_2$  =  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CClBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure und Brom (SARNOW, *A.* 164, 105). — Prismen. *F*: 92°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; heißes Wasser wirkt zersetzend. — Zerfällt bei der Destillation in Brom und  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure; ebenso beim Behandeln mit Zink und Salzsäure. — Die meisten Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Sie zerfallen beim Kochen mit Wasser in  $CO_2$ , Metallbromid und ein Öl  $C_3H_4ClBr$  (?), das weiterer Zersetzung unterliegt. —  $AgC_4H_4O_2ClBr_2$ . Kleinkrystallinischer Niederschlag. —  $Pb(C_4H_4O_2ClBr_2)_2$ . Nadeln.

**Nitril**  $C_4H_4NClBr_2$  =  $CH_2Br \cdot CClBr \cdot CH_2 \cdot CN$ . Über eine Verbindung, welcher vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. bei  $\alpha$ -Cyan-zimtsäurechlorid, Syst. No. 987.

**2,2,3-Tribrom-butansäure-(1),  $\alpha,\alpha,\beta$ -Tribrom-buttersäure**  $C_4H_5O_2Br_3$  =  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-crotonsäure oder  $\alpha$ -Brom-isocrotonsäure und Brom (beide in Schwefelkohlenstoff gelöst) (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 14, 16; MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] 38, 1; VALENTIN, *B.* 28, 2663). — Prismen (aus Äther). *F*: 115,5–116° (M., P.). Wenig löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff (M., P.). — Das Natriumsalz zerfällt beim Erwärmen in wäßr. Lösung in  $CO_2$  und 1,1-Dibrompropen-(1) (V.). Alkoholische Kalilauge zerlegt in  $HBr$  und  $\alpha,\beta$ -Dibrom-crotonsäure (*F*: 94°) (M., P.). —  $Ba(C_4H_4O_2Br_3)_2 + H_2O$ . Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (M., P.).

**$\alpha,\beta,x,x$ -Tetrabrom-buttersäure (?)**  $C_4H_4O_2Br_4$  (?). *B.* Mucobromsäure  $OHC \cdot CBr$ : ( $CBr \cdot CO_2H$  wird mit Wasser und 3 Mol.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr auf 120° erhitzt (LIMPRICHT, *A.* 165, 293). — Tafeln. *F*: 115°. In kaltem Wasser schwer löslich.

**2-Jod-butansäure-(1),  $\alpha$ -Jod-buttersäure**  $C_4H_7O_2I$  =  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHI \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Buttersäure durch Behandlung mit überschüssigem Phosphorpentachlorid und Chlorjod in Chloroform und Schütteln des Reaktionsproduktes mit kaltem Wasser (SERNOW, *H.* 32, 815; *C.* 1901 I, 665). — Nadeln. *F*: 41–42°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Aceton, schwer in Wasser.

**Äthylester**  $C_6H_{11}O_2I$  =  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHI \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester mit Kaliumjodid und Alkohol (HELL, *B.* 6, 29). Aus  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester und Magnesiumjodid in ätherischer Lösung (BODROUX, TABOURY, *C. r.* 144, 1217; *Bl.* [4] 1, 911). — Farblose Flüssigkeit. *Kp*: 190–192° (geringe Zersetzung) (H.); *Kp*<sub>2</sub>: 100–101° (B., T.). *D*<sub>17</sub>: 1,570 (B., T.). — Liefert mit Anilinmagnesiumjodid in äther. Lösung  $\alpha$ -Jod-buttersäureanilid (B., T., *C. r.* 144, 1438; *Bl.* [4] 1, 913).

**3-Jod-butansäure-(1),  $\beta$ -Jod-buttersäure**  $C_4H_7O_2I$  =  $CH_3 \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Crotonsäure oder Isocrotonsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 100°, auch mit verdünnter Jodwasserstoffsäure mit oder ohne Kühlung (MICHAEL, FREER, *J. pr.* [2] 40, 96; vgl. HEMILIAN, *A.* 174, 324; FITTIG, ALBERTI, *B.* 9, 1194). — Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1881, 705). — Beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Sodälösung entsteht  $\beta$ -Oxybuttersäure; beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge wird Crotonsäure gebildet (M., F.).

**4-Jod-butansäure-(1),  $\gamma$ -Jod-buttersäure**  $C_4H_7O_2I$  =  $CH_2I \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Butyrolacton und  $HI$  in der Kälte (HENRY, *C. r.* 102, 369; *Bl.* [2] 46, 65). — Krystalle. *F*: 40–41° (H.). Wenig löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: LICHTY, *A.* 319, 385.

**Methylester**  $C_5H_9O_2I$  =  $CH_2I \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man löst  $\gamma$ -Jod-buttersäure in Methylalkohol und setzt Schwefelsäure zu (HENRY, *C. r.* 102, 369). — *Kp*: 198–200°. Spez. Gew.: 1,666.

**2-Nitroso-butansäure-(1)-äthylester,  $\alpha$ -Nitroso-buttersäure-äthylester**  $C_6H_{11}O_3N$  =  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure (aus arseniger Säure und konz. Salpetersäure) in eisgekühlten Äthylacetessigsäureäthylester (SCHMIDT,

WIDMANN, *B.* **42**, 1895). — Blaues leichtbewegliches Öl.  $D_4^{20}$ : 1,2075.  $n_D^{20}$ : 1,4384. — Wird durch Wasserstoffsuperoxyd zu  $\alpha$ -Nitro-buttersäureäthylester oxydiert. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser etwas  $\alpha$ -Amino-buttersäureäthylester.

**2-Nitro-butansäure-(1)-äthylester,  $\alpha$ -Nitro-buttersäure-äthylester**  $C_6H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem  $\alpha$ -Nitroso-buttersäureäthylester durch 10%iges Wasserstoffsuperoxyd in verdünnter Schwefelsäure (SCHMIDT, WIDMANN, *B.* **42**, 1896). Aus dem Diäthylester der Nitroäthylmalonsäure in alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat (ULPIANI, *R. A. L.* [5] **13** II, 348; *G.* **35** I, 275). — Gelbes Öl.  $Kp_{20}$ : 123° (U.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol (SCH., W.).  $n_D^{20}$ : 1,4535 (SCH., W.). — Ammoniumsalz. Blättchen. Zersetzt sich rasch. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigsäure.

**4-Nitro-butannitril-(1),  $\gamma$ -Nitro-butyronitril**  $C_4H_7O_2N_2 = O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Jod-butyronitril und Silbernitrit (HENRY, *C.* **1898** II, 887). — Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch und süßlich stechendem Geschmack.  $Kp$ : 236° (Zersetzung);  $Kp_{35}$ : 160°.  $D_4^{20}$ : 1,138. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und alkalischen Flüssigkeiten. — Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf 50° entsteht  $\gamma$ -Nitro-buttersäure, auf höhere Temperatur Bernsteinsäure und Hydroxylamin-Hydrochlorid.

**2-Azido-butansäuren-(1), 2-Triazo-butansäuren-(1),  $\alpha$ -Triazo-buttersäuren**  
 $C_4H_7O_2N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2H$ .

a) **Links-drehende  $\alpha$ -Triazo-buttersäure**  $C_4H_7O_2N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Man gibt zu Brucin in Wasser dl- $\alpha$ -Triazobuttersäure, zerlegt das sich ausscheidende Brucinsalz der linksdrehenden  $\alpha$ -Triazobuttersäure mit Ammoniak und das Ammoniumsalz mit verdünnter Schwefelsäure (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **95**, 195). — Gelbliches Öl.  $\alpha_D$ : -60°20' (im 1 dm-Rohr);  $[a]_D^{20}$ : -63,3° (in Äther; 2,859 g in 20 ccm der Lösung).

**Äthylester**  $C_6H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus linksdrehender  $\alpha$ -Triazobuttersäure und Äthyljodid in Äther mit trockenem Silberoxyd (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **95**, 195). — Öl.  $Kp_6$ : 63°.  $[a]_D^{20}$ : -48,1° (in Äther; 3,1682 g in 20 ccm der Lösung).

**Amid**  $C_4H_8ON_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(N_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man schüttelt 3 g des Äthylesters (s. o.) mit 15 ccm konz. wäßr. Ammoniak (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **95**, 196). — Nadeln (aus Benzollösung).  $F$ : 59°.  $[a]_D^{20}$ : +26,9° (in Wasser; 0,2787 g in 20 ccm der Lösung);  $[a]_D^{20}$ : +47,1° (in Aceton; 0,2299 g in 20 ccm der Lösung).

b) **dl- $\alpha$ -Triazobuttersäure**  $C_4H_7O_2N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Schütteln von 100 g ihres Äthylesters mit einer 20%igen Lösung von 36 g KOH und Ansäuern der ausgeätherten alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **95**, 193). — Weiße Nadeln.  $F$ : 23,5°.  $Kp_{0,17}$ : 81°.  $D_4^{20}$ : 1,1519. — Läßt sich mittels Brucins in seine optisch aktiven Komponenten zerlegen. —  $AgC_4H_6O_2N_3$ . Tafeln (aus Wasser). Färbt sich am Licht violett.

**Äthylester**  $C_6H_{11}O_2N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(N_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 28-stdg. Kochen von 100 g  $\alpha$ -Brom-buttersäureäthylester in 50 g Alkohol mit 50 g Natriumazid und soviel Wasser, daß das Salz gelöst ist (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **95**, 194). — Farbloses Öl.  $Kp_{8,5}$ : 63–64°.  $D_4^{20}$ : 1,0380. Mit Wasserdampf flüchtig. — Wird durch konz. Kalilauge unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak zersetzt. Konz. Schwefelsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure spalten  $\frac{2}{3}$  des Stickstoffs als solchen ab.

**Amid**  $C_4H_8ON_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(N_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Äthylester (s. o.) beim Schütteln mit konz. wäßr. Ammoniak (FORSTER, MÜLLER, *Soc.* **95**, 194). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther).  $F$ : 38–39°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser, schwer in Benzol, Petroläther. — Wird durch konz. Kalilauge unter Gasentwicklung zersetzt.

#### Schwefelanaloga der Buttersäure.

**Thiobuttersäure**  $C_4H_8OS = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot SH$  (Butanthiolsäure) bezw.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot OH$  (Butanthionsäure). *B.* Aus Buttersäure und  $P_2S_5$  (ULRICH, *A.* **109**, 280). — Unerträglich riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 130°. In Wasser wenig löslich, leichter in Alkohol. —  $Pb(C_4H_7OS)_2$ . Voluminöser Niederschlag, löslich in viel siedendem Wasser und auch in Alkohol, daraus beim Erkalten krystallisierend.

**Butanthiolsäure, Propancarbithiosäure, Dithiobuttersäure**  $C_4H_8S_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CS_2H$ . *B.* Aus Propylmagnesiumbromid und Schwefelkohlenstoff in Äther (HOUBEN, POHL, *B.* **40**, 1728). — Rotgelbes, sehr übelriechendes Öl.  $Kp_{13}$ : 59°.  $D_4^{20}$ : 1,08.

Kaum löslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Die Alkali- und Erdalkalisalze sind wasserlöslich; die Salze der Schwermetalle bilden intensiv gefärbte Niederschläge.

**2. Methylpropansäure, Propan- $\beta$ -carbonsäure, Dimethyllessigsäure, Isobuttersäure**  $C_4H_8O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2H$ .

*Vorkommen, Bildung, Darstellung.*

V. Frei, neben Ameisensäure, Essigsäure, wenig Capronsäure und Benzoesäure, in reichlicher Menge im Johannisbrot (Früchte von *Ceratonia siliqua*) (GRÜNZWEIG, A. 162, 219; vgl. REDTENBACHER, A. 57, 177); in der Wurzel von *Arnica montana* (SIGEL, A. 170, 345); in den menschlichen Exkrementen (BRIEGER, B. 10, 1029). In Form ihrer Ester findet sich Isobuttersäure: im Crotonöl (SCHMIDT, BERENDES, A. 191, 101); im Römisch-Kamillenöl (KOPP, A. 195, 83; KÖBIG, A. 195, 96; vgl. BLAISE, Bl. [3] 29, 329); in der Wurzel von *Arnica montana* (neben freier Isobuttersäure) (SIGEL, A. 170, 351).

B. Der Äthylester wurde aus Essigsäureäthylester durch Einw. von Natrium und von Methyljodid erhalten (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 337). Isobuttersäure entsteht bei der Oxydation von Isobutylalkohol mit Chromsäure oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure (ERLENMEYER, A. Spl. 5, 338; LINNEMANN, ZOTTA, A. 162, 8; KRÄMER, B. 7, 252). Neben Isobutyraldehyd, Formaldehyd und Alkenen bei der langsamen Verbrennung von Isobutylalkohol über glühendem Platin (v. STEPSKI, M. 23, 801). Aus Isopropylcyanid und Kali (ERLENMEYER, J. 1864, 489; MARKOWNIKOW, A. 138, 361). Nach ERLENMEYER sen. (A. 181, 126) entsteht durch sehr häufiges Erhitzen einer wäßr. Lösung von n-buttersaurem Calcium etwas isobuttersaures Salz; diese Umwandlung kann nicht als festgestellt betrachtet werden (vgl.: HUTZLER, V. MEYER, B. 30, 2519; ERLENMEYER sen., B. 30, 2956). Aus Methacrylsäure  $CH_2=C(CH_3) \cdot CO_2H$  durch Natriumamalgam (FITTIG, PAUL, A. 188, 57). Bei längerem Erhitzen von Dimethylmalonsäure auf  $190^\circ$  (JUST, M. 17, 83). Beim Erhitzen von Dimethyloxalalessigsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$  mit alkoholischer Natronlauge, neben oxalsaurem Natrium (W. WISLICENUS, KIESEWETTER, B. 31, 198). Aus Tetramethylacetessigester  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und alkoholischem Alkali (SALKIND, Jk. 38, 102; C. 1906 II, 315).

*Darst.* Man mischt 300 g Isobutylalkohol mit 540 g  $H_2SO_4$  und 1500 g Wasser und trägt unter Kühlung allmählich 400 g feingepulvertes Kaliumdichromat ein, hebt die gebildete Esterschicht (Isobuttersäure-isobutylester) ab und gießt sie tropfenweise auf Ätzkali (55 Tle. auf 100 Tle. des Esters), das mit  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts Wasser versetzt ist; das trockne, geschmolzene Kaliumsalz übergießt man mit  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts Wasser, fügt allmählich konz. Schwefelsäure hinzu, hebt das an der Oberfläche abgeschiedene Öl ab und fraktioniert (PIERRE, PUCHOT, A. ch. [4] 28, 366). — Man versetzt eine Mischung von 100 g Isobutylalkohol, 30 g Natriumhydroxyd und 300 g Wasser, welche durch Wasser von  $4^\circ$  gekühlt ist, im Zeitraume von 3–4 Minuten mit einer Lösung von 280 g Kaliumpermanganat in  $5\frac{1}{2}$  Liter Wasser, läßt die Temperatur allmählich steigen, bis sie die des Zimmers erreicht hat, filtriert, konzentriert das Filtrat auf 300 g, versetzt es mit Äther und Schwefelsäure, trocknet die ätherischen Auszüge über Natriumsulfat und destilliert (Ausbeute  $84\%$ ) (FOURNIER, Bl. [4] 5, 920; vgl. C. r. 144, 332).

*Physikalische Eigenschaften.*

Der Buttersäure ähnlich, aber weniger unangenehm riechende Flüssigkeit. F:  $-79^\circ$  (MASSOL, Bl. [3] 13, 759). Erstarrt nicht bei  $-80^\circ$  (ALTSCHUL, SCHNEIDER, Ph. Ch. 16, 26). — Kp:  $153,5-154,5^\circ$  (korr.) (MARKOWNIKOW, A. 138, 368); Kp:  $154-154,2^\circ$  (ZANDER, A. 224, 77); Kp:  $152-155^\circ$  (FOURNIER, C. r. 144, 332; Bl. [4] 5, 921); Kp<sub>760</sub>:  $155,5^\circ$  (PIERRE, PUCHOT, A. ch. [4] 28, 372); Kp<sub>760,3</sub>:  $153,5-153,8^\circ$  (BRÜHL, A. 200, 180). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: RICHARDSON, Soc. 49, 766; KAHLBAUM, Ph. Ch. 26, 594.

D<sub>0</sub>: 0,9697 (PIERRE, PUCHOT, A. ch. [4] 28, 373); D<sub>0</sub>: 0,9651 (ZANDER, A. 224, 77); D<sub>15,5</sub>: 0,9487; D<sub>15,5</sub><sup>vac</sup>: 0,8858 (EJIKMAN, R. 12, 164); D<sub>20</sub>: 0,9490 (BRÜHL, A. 200, 180); D<sub>20</sub>: 0,9503 (LINNEMANN, ZOTTA, A. 162, 9); D<sub>20</sub>: 0,9208; D<sub>100</sub>: 0,8965 (MARKOWNIKOW, A. 138, 368). D<sub>15</sub>: 0,8087 (R. SCHIFF, A. 220, 105). Ausdehnung: ZANDER, A. 224, 77.

Isobuttersäure löst sich in 5 Tln. Wasser bei  $20^\circ$  (Unterschied von der Normalbuttersäure, welche sich auch mit wenig Wasser mischt) (LINNEMANN, ZOTTA, A. 162, 9). Gegenseitige Löslichkeit von Isobuttersäure und Wasser: ROTHMUND, Ph. Ch. 26, 455. Wärmetönung beim Lösen von Isobuttersäure in Wasser: GAL, WERNER, Bl. [2] 46, 801. Spez. Gewicht von Isobuttersäure-Wasser-Gemischen: DRUCKER, Ph. Ch. 52, 649. Oberflächen-

spannung von Isobuttersäure-Wasser-Gemischen: DRUCKER, *Ph. Ch.* **52**, 649; VON SZYSKOWSKI, *Ph. Ch.* **64**, 391. Viscosität von Isobuttersäure-Wasser-Gemischen: TRAUBE, *B.* **19**, 886; TSAKALOTOS, *Ph. Ch.* **68**, 33. Verteilung der Isobuttersäure zwischen Wasser und Benzol: KEANE, NARRACOTT, *C.* **1909** II, 2135. — Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **83**, 1428. — Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilin-Lösung: AMPOLA, RIMATORI, *G.* **27** I, 45, 64.

$n_D^{20}$ : 1,39093;  $n_D^{25}$ : 1,39300;  $n_D^{30}$ : 1,40166 (BRÜHL, *A.* **200**, 180).  $n_D^{18}$ : 1,39166;  $n_D^{19}$ : 1,39844 (EIJKMAN, *R.* **12**, 164).

Viscosität: THORPE, RODGER, *Transact. Royal Soc. (A)* **185**, 514.

Verdampfungswärme: BROWN, *Soc.* **83**, 992. Spez. Wärme: R. SCHIFF, *A.* **234**, 323.

Kritische Temperatur: BROWN, *Soc.* **89**, 313.

Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **45**, 575.

Dielektrizitätskonstante: JAHN, MÖLLER, *Ph. Ch.* **13**, 393; DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. Elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 309. — Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,4 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 175),  $1,62 \times 10^{-5}$  (BILLITZER, *M.* **20**, 675),  $1,45 \times 10^{-5}$  (DALLE, *C.* **1902** I, 913),  $1,59 \times 10^{-5}$  (DRUCKER, *Ph. Ch.* **52**, 643). Dissoziationswärme: v. STEINWEHR, *Ph. Ch.* **38**, 198. Elektrisches Leitvermögen des Lithium-, Natrium- und Kalium-Salzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* **1**, 99, 102, 104. Salzbildung der Isobuttersäure in alkoholischer Lösung: E. PETERSEN, *C.* **1906** II, 228. — Neutralisationswärme: GAL, WERNER, *Bl.* [2] **46**, 801.

#### *Chemisches und biochemisches Verhalten der Isobuttersäure.*

Eine warme wäBr. Lösung der Säure zersetzt sich an der Sonne in Gegenwart von Uranyl-nitrat in Kohlendioxyd und Propan (FAY, *Am.* **18**, 285). Bei der trocknen Destillation von isobuttersaurem Calcium wurden erhalten: Diisopropylketon, Isobutyraldehyd, Isobuttersäure, eine bei 150–152° siedende, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit  $C_7H_{12}O$ , Methylisopropylketon und Äthylisopropylketon (?) (BARBAGLIA, GUCCI, *B.* **13**, 1572; GLÜCKSMANN, *M.* **16**, 901). Beim Überleiten von Isobuttersäuredämpfen über Zinkstaub bei 300° entstehen zuerst Zinkisobutytrat und Wasserstoff, dann Isobutyraldehyd und endlich durch Zersetzung des Zinksalzes Diisopropylketon und Kohlendioxyd (MAILHE, *Ch. Z.* **33**, 243; *Bl.* [4] **5**, 619). Beim Überleiten über fein verteiltes Cadmium bei 270–280° oder über gefälltes und getrocknetes Zinkoxyd oder Cadmiumoxyd bei 400° bzw. 370° entsteht Diisopropylketon (MAILHE, *Ch. Z.* **33**, 253; *Bl.* [4] **5**, 621; vgl. SENDERENS, *C. r.* **149**, 214; *Bl.* [4] **5**, 911, 914). Beim Überleiten über wasserfreie Thorerde  $ThO_2$  bei 400–430° entsteht glatt Diisopropylketon (SENDERENS, *C. r.* **148**, 929; **149**, 213; *Bl.* [4] **5**, 483, 917). Ähnlich wirken  $UO_3$  und  $U_3O_8$ , während andere Metalloxyde weniger gute Katalysatoren sind (S.). — Bei der Elektrolyse einer wäBr., schwach angesäuerten Lösung von isobuttersaurem Kalium entstehen: Isopropylisobutytrat, Isopropylalkohol, Diisopropyl und wesentlich Propylen (BUNGE, *H.* **21**, 552; PETERSEN, *C.* **1897** II, 519; *Ph. Ch.* **33**, 118). Bei der Elektrolyse eines Gemisches von Natriumisobutytrat und Natriumperchlorat entstehen außer gasförmigen Zersetzungsprodukten (Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Sauerstoff, ungesättigten Kohlenwasserstoffen usw.) auch Isopropylalkohol und Aceton (HOFER, MOEST, *A.* **323**, 290; M., D. R. P. 138442; *C.* **1903** I, 370). — Bei der Oxydation von Natriumisobutytrat mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht Aceton (DAKIN, *C.* **1908** I, 1259). Beim Erhitzen von Isobuttersäure mit einer zur völligen Oxydation ungenügenden Menge von Chromsäurelösung im geschlossenen Rohr auf 140° werden Kohlendioxyd, Aceton und Essigsäure gebildet (POPOW, *Z.* **1871**, 4; SCHMIDT, *B.* **7**, 1363). Überschüssige Chromsäurelösung führt die Isobuttersäure vollständig in Essigsäure und Kohlensäure über (ERLENMEYER sen., *B.* **3**, 898; GRÜNZWEIG, *A.* **162**, 209; SCHMIDT, *B.* **7**, 1363). Bei der Oxydation von Isobuttersäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung entsteht  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure (R. MEYER, *A.* **219**, 240). Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure entsteht etwas 2,2-Dinitro-propan (BREDT, *B.* **15**, 2323). — Isobuttersäure gibt mit konz. Schwefelsäure schon bei 140–155° viel Kohlenoxyd und schweflige Säure (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **41**, 1669).

Esterbildung mit Methylalkohol: SUDBOROUGH, DAVIES, *Soc.* **95**, 976; PETERSEN, *C.* **1906** II, 228. Esterbildung mit Äthylalkohol: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 475; PRAGER, *Am. Soc.* **30**, 1910; *Ph. Ch.* **66**, 295; PETERSEN, *C.* **1906** II, 228. — Isobuttersäure gibt mit Methylmagnesiumbromid in Äther unter Entwicklung von Methan eine Magnesiumverbindung, die mit Eis und verdünnter Schwefelsäure Dimethylisopropylcarbinol  $(CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)_2OH$  liefert (BAYER & Co., D. R. P. 166898; *C.* **1906** I, 720). — Geschwindigkeit der Reaktion von Isobuttersäure mit Anilin und mit o-Toluidin mit und ohne Katalysator (Pikrinsäure): GOLDSCHMIDT, BRÄUER, *B.* **39**, 97, 100.

Isobuttersäure ist eine schlechtere Kohlenstoffquelle für Hefe, Spalt- und Sproß-Pilze als die normale Buttersäure, vermag aber die Ernährung der genannten Mikroben zu unterstützen (BOKORNY, *C.* **1897** I, 327). — Giftwirkung: KARZAG, *Z. B.* **53**, 93.

*Analytisches.*

Isobuttersäure läßt sich neben viel normaler Buttersäure nachweisen durch Behandlung des Gemisches mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung, wobei sie in  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure übergeht, während die normale Säure verbrannt wird (R. MEYER, A. 219, 240; HUTZLER, V. MEYER, B. 30, 2525; vgl. ERLÉNMEYER sen., B. 30, 2960).

*Salzartige Verbindungen der Isobuttersäure mit Metalloxyden und Metallsalzen.*

Die isobuttersauren Salze sind in Wasser leichter löslich als jene der normalen Säure.  $Cu(C_4H_7O_2)_2 + 3Cu(AsO_3)_2$  (VIARD, C. r. 139, 287; Bl. [3] 31, 1140). Ist nach WERNER (B. 40, 4447) zu formulieren  $[Cu[(AsO_3)_2Cu]_3][O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2]_2$ . —  $AgC_4H_7O_2$ . Krystallisiert aus heißem Wasser in tafelförmigen Blättchen (charakteristisch) (GRÜNZWEIG, A. 162, 210). 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 0,928 Tle. (GRÜNZWEIG), bei 20° 0,9986 Tle., bei 25° 1,0442 Tle., bei 30° 1,1022 Tle. (GOLDSCHMIDT, Ph. Ch. 25, 94). 100 Tle. Wasser lösen bei 10° 0,8744 Tle., bei 20° 0,9608 Tle., bei 80° 1,898 Tle. (RAUPENSTRAUCH, M. 6, 590). Molekulare Lösungswärme: GOLDSCHMIDT, Ph. Ch. 25, 98.

$OB_4(C_4H_7O_2)_6$ . Krystalle (aus Petroläther). F: 76°. Kp: 336–337°;  $Kp_{19}$ : 216°. Löslich in allen Lösungsmitteln. Wird durch siedendes Wasser zersetzt (LACOMBE, C. r. 134, 772). —  $Mg(C_4H_7O_2)_2$  (MARKOWNIKOW, A. 138, 371). Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, Ph. Ch. 1, 532. — Das Calciumsalz  $Ca(C_4H_7O_2)_2$  krystallisiert aus Wasser in der Kälte in Prismen mit 5  $H_2O$ , oberhalb 80° in Blättchen mit 1  $H_2O$  (CHANCEL, PARMENTIER, J. 1887, 1648; LUMSDEN, Soc. 81, 359). Wird bei 100° sowie über konz. Schwefelsäure wasserfrei (GRÜNZWEIG, A. 162, 211). Die Löslichkeit in Wasser steigt von 0–62,5° (62,5° ist der Umwandlungspunkt des 5 Mol.  $H_2O$  enthaltenden Salzes in das 1 Mol.  $H_2O$  enthaltende); oberhalb 62,5° sinkt die Löslichkeit (LUMSDEN, Soc. 81, 359). 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 20,1 Tle., bei 25° 23,1 Tle., bei 62° 28,7 Tle., bei 65° 28,25 Tle., bei 80° 27,00 Tle., bei 100° 26,1 Tle. wasserfreies Salz (LUMSDEN). Lösungswärme des wasserhaltigen Salzes: CHANCEL, PARMENTIER, J. 1887, 1648. —  $Sr(C_4H_7O_2)_2 + 5H_2O$ . 100 Tle. Wasser von 17° lösen 44,1 Tle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG, A. 162, 211). —  $Ba(C_4H_7O_2)_2 + C_4H_8O_2$  (MIXTER, Am. 8, 345). —  $Ba(C_4H_7O_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Monokline Krystalle (FITZ, B. 13, 1316; J. 1881, 704). — Doppelsalz aus Bariumisobutyryl- und Bariumacetat  $Ba(C_4H_7O_2)_2 + Ba(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$  (FITZ, B. 13, 1316). —  $Zn(C_4H_7O_2)_2 + H_2O$ . 100 Tle. Wasser lösen bei 19,5° 17,3 Tle. Salz (GRÜNZWEIG, A. 162, 212). In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (R. MEYER, B. 11, 1790).

$HO \cdot Se(C_4H_7O_2)_2 + 2H_2O$ . Weiß, amorph. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem, sehr leicht löslich in Alkohol (CROOKES, C. 1908 II, 385; 1909 I, 1145; Z. a. Ch. 61, 366). —  $Ce(C_4H_7O_2)_3 + 3H_2O$ . Nadeln (aus kaltem Wasser). 100 g wäßrig-r., bei 20,4° gesättigter Lösung enthalten 6,603 g wasserfreies Salz; 100 g wäßriger, bei 75,8° gesättigter Lösung enthalten 3,390 g wasserfreies Salz (WOLFF, Z. a. Ch. 45, 112).

$OZr(C_4H_7O_2)_2$ . Krystalle. Leicht löslich in Benzol und Aceton (TANATAR, KUROWSKI, C. 1908 I, 102). —  $Pb(C_4H_7O_2)_2$ . Tafeln. Löslich in 11 Tln. Wasser bei 16°. Schmilzt unter kochendem Wasser (MARKOWNIKOW, A. 138, 371). —  $Pb(C_4H_7O_2)_4$ . B. Durch Einw. von Chlor auf die Lösung von Mennige in Isobuttersäure (COLSON, C. r. 136, 1664; Bl. [3] 31, 424). Oktaeder. F: 109°. Zersetzt sich mit Wasser und Alkohol.

*Funktionelle Derivate der Isobuttersäure.*

**Methylester der Isobuttersäure, Methylisobutyryl**  $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . V. Im Vorlaufe aus finnländischem Kienöl (ASCHAN, Z. Ang. 20, 1815). — B. In ein Gemisch von gleichen Teilen Isobuttersäure und Methylalkohol wird allmählich konz. Schwefelsäure eingetragen (PRIBRAM, HANDL, M. 2, 682). 352 g Isobuttersäure und 128 g Methylalkohol werden mit Chlorwasserstoff gesättigt (YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1234). Durch Eintragen von Natrium in auf 110–120° erhitzten  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-acetessigester (neben  $\gamma$ -Acetyl- $\alpha, \alpha$ -dimethyl-acetessigäuremethylester) (CONRAD, GAST, B. 31, 1340). —  $Kp_{760}$ : 93° (PIERRE, PUCHOT, A. ch. [4] 28, 378), 92,3° (SCHUMANN, Ann. d. Physik [N. F.] 12, 42);  $Kp_{760,7}$ : 92,4° (R. SCHIFF, A. 220, 333); Kp: 92° (korr.) (RICHARDS, MATHEWS, Ph. Ch. 61, 452). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1235.  $D_4^{20}$ : 0,911181 (ELSÄSSER, A. 218, 332);  $D_4^{20}$ : 0,91131 (YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1236);  $D_4^{20}$ : 0,8906 (RICHARDS, MATHEWS, Ph. Ch. 61, 452; Am. Soc. 30, 10);  $D_4^{20}$ : 0,88613 (YOUNG, THOMAS, Soc. 63, 1236);  $D_4^{20}$ : 0,8049 (R. SCHIFF, A. 220, 333). Ausdehnung: ELSÄSSER, A. 218, 332. Kompressibilität: RICHARDS, MATHEWS, Ph. Ch. 61, 452; Am. Soc. 30, 10. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, A. 223, 81. Oberflächenspannung: RENARD, GUYE, C. 1907 I, 1478; RICHARDS, MATHEWS, Ph. Ch. 61, 452; Am. Soc. 30, 10. Oberflächenspannung und Binnendruck: WALDEN, Ph. Ch. 66, 411. Viscosität: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 682. Verdampfungswärme:

R. SCHIFF, A. 234, 343; BROWN, Soc. 83, 993. Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 716,94 Cal. (THOMSEN, Ph. Ch. 52, 343).

**Äthylester, Äthylisobutyryl**  $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. In ein Gemisch von gleichen Teilen Isobuttersäure und Äthylalkohol wird allmählich konz. Schwefelsäure eingetragen (PRIBRAM, HANDL, M. 2, 684). Bei der Einw. von Natrium und von Methyljodid auf Essigsäureäthylester (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 337). — *Reinigung*: Isobuttersäureäthylester läßt sich von n-Buttersäureäthylester durch Behandlung mit etwas Oxalester und Natriumäthylat befreien (n-Buttersäureester kondensiert sich mit Oxalester, Isobuttersäureester dagegen nicht) (WISLICIENUS, KIESEWETTER, B. 31, 197 Ann.). — Kp: 110° (korr.) (RICHARDS, MATHEWS, Ph. Ch. 61, 452); Kp<sub>760</sub>: 113° (PIERRE, PUCHOT, A. ch. [4] 28, 377), 110,1° (SCHUMANN, Ann. d. Physik [N.F.] 12, 42); Kp<sub>757,3</sub>: 110,1° (R. SCHIFF, A. 220, 111). Dampfdruck bei 20°: 18 mm (RICHARDS, MATHEWS, Ph. Ch. 61, 452; Am. Soc. 30, 10). D<sub>4</sub>: 0,890367 (ELSÄSSER, A. 218, 333); D<sub>20</sub>: 0,8710 (RICHARDS, MATHEWS, Ph. Ch. 61, 452; Am. Soc. 30, 10). D<sub>100</sub>: 0,7681 (R. SCHIFF, A. 220, 111). Ausdehnung: ELSÄSSER, A. 218, 333. Kompressibilität: RICHARDS, MATHEWS, Ph. Ch. 61, 452; Am. Soc. 30, 10. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, A. 223, 82. Oberflächenspannung: RICHARDS, MATHEWS, Ph. Ch. 61, 452; Am. Soc. 30, 10. Viscosität: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 684. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, A. 234, 343; BROWN, Soc. 83, 993. Verbrennungswärme des flüssigen Äthylisobutyryls: 845,720 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 8, 131). Magnetische Rotation: PERKIN, Soc. 45, 576. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 162. — Die Einw. von Natrium in Gegenwart von absolutem Äther oder Benzol führt nach Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eiswasser zu Isobutyrolin  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$  (BOUEVAULT, LOCQUIN, Bl. [3] 35, 631, 642); über die Einw. von Natrium auf Isobuttersäureester vgl. ferner: BRÜGGEMANN, A. 246, 145; HANTZSCH, A. 249, 54; BARYLOWITSCH, B. 28, 2464. — Spaltung durch Pankreassaft: MORREL, TERROINE, C. r. 149, 236.

**Propylester, Propylisobutyryl**  $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Kp<sub>760</sub>: 133,9° (SCHUMANN, Ann. d. Physik [N.F.] 12, 42); Kp<sub>760,3</sub>: 134,8–135,4° (R. SCHIFF, A. 220, 333). D<sub>4</sub>: 0,884317 (ELSÄSSER, A. 218, 334); D<sub>100</sub>: 0,7446 (R. SCHIFF, A. 220, 333). Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, A. 223, 82. Oberflächenspannung: RICHARDS, MATHEWS, Ph. Ch. 61, 452; Am. Soc. 30, 10. Viscosität: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 689. Ausdehnung: ELSÄSSER, A. 218, 334. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, A. 234, 343.

**Isopropylester, Isopropylisobutyryl**  $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp<sub>727</sub>: 118–121° (PRIBRAM, HANDL, M. 2, 691); Kp<sub>760</sub>: 120,75° (YOUNG, FORTEY, Soc. 81, 784). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: Y., F., Soc. 81, 785. D<sub>4</sub>: 0,8787 (Pr., H., M. 2, 691); D<sub>20</sub>: 0,86872 (Y., F., Soc. 81, 784). Spezifisches Volum bei verschiedenen Temperaturen: Y., F., Soc. 81, 786. Viscosität: Pr., H., M. 2, 691. — Beginnt bei ca. 230° sich zu zersetzen (Y., F., Soc. 81, 785).

**Isobutylester, Isobutylisobutyryl**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Entsteht beim allmählichen Versetzen einer Mischung von 300 g Isobutylalkohol, 540 g Schwefelsäure und 1500 g Wasser mit 400 g Kaliumdichromat (unter Wasserkühlung) (PIERRE, PUCHOT, A. 163, 283; A. ch. [4] 28, 366). Beim Zusammenbringen gleicher Gewichtsteile Isobuttersäure, Isobutylalkohol und konz. Schwefelsäure (GRÜNZWEIG, A. 162, 213). Aus Isobutyraldehyd unter Einw. von Aluminiumäthylat (Ausbeute 85%) (TISCHTSCHENKO, Ж. 38, 490; C. 1906 II, 1552). — Kp: 147,5° (SCHMIDT, B. 7, 1362); Kp<sub>760</sub>: 146,6° (SCHUMANN, Ann. d. Physik [N.F.] 12, 42); Kp<sub>759,2</sub>: 148,5–149,5° (R. SCHIFF, A. 220, 334). Kp<sub>760</sub>: 147,5°; Kp<sub>67,28</sub>: 75,25°; Kp<sub>50</sub>: 70,5°; Kp<sub>32,5</sub>: 62,4°; Kp<sub>18,1</sub>: 51,3°; Kp<sub>9,3</sub>: 41° (KAHLBAUM, Siedetemp. u. Druck, 89). D<sub>4</sub>: 0,8752 (GRÜNZWEIG, A. 162, 213); D<sub>20</sub>: 0,874957 (ELSÄSSER, A. 218, 335); D<sub>100</sub>: 0,7249 (R. SCHIFF, A. 220, 334). Ausdehnung: ELSÄSSER, A. 218, 335. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, A. 223, 82. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, A. 234, 344; BROWN, Soc. 83, 994. Kritische Temperatur: BROWN, Soc. 89, 313. Verhalten gegen Brom: URECH, B. 13, 1693.

**Ester des akt. Methyläthylcarbincarbinols** (vgl. Bd. I, S. 385), **akt.-Amyl-isobutyryl**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Aus Isobutyrylchlorid und dem linksdrehenden Amylalkohol (WALDEN, Ph. Ch. 20, 574). — Kp<sub>727</sub>: 168–171° (GUYE, Bl. [3] 11, 1111); Kp<sub>760</sub>: 170–171° (korr.) (W.). D<sub>20</sub>: 0,8569 (G.); D<sub>20</sub>: 0,8619 (W.).

**Dimethyläthylcarbin-ester, tert.-Amyl-isobutyryl**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Trimethyläthylen, Isobuttersäure und Zinkchlorid (KONDAKOW, Ж. 25, 448). — Kp<sub>760</sub>: 153–155°. D<sub>20</sub>: 0,8706. D<sub>3</sub>: 0,8592.

**Isoamylester, Isoamylisobutyryl**  $C_9H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp<sub>760</sub>: 168,8° (SCHUMANN, Ann. d. Physik [N.F.] 12, 42). D<sub>4</sub>: 0,875965. Ausdehnung: ELSÄSSER, A. 218, 336. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, A. 234, 344.

**tert.-Butyl-carbin-ester, [tert.-Butyl-carbin]-isobutyryl**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ . Flüssig. Kp: 158–159°. D<sub>20</sub>: 0,86957 (TISSIER, A. ch. [6] 29, 370).

**Allylester, Allylisobutytrat**  $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$   $Kp_{766,4} : 133,5^\circ$  bis  $134^\circ$ . Spez. Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 385.

**Crotylisobutytrat**  $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp : 158^\circ$  bis  $159^\circ$ .  $D_4^{20} : 0,9067$  (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 252).

**Geranylisobutytrat**  $C_{14}H_{24}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ .  $Kp_{13} : 135-137^\circ$  (ERDMANN, *B.* 31, 356).

**Monoisobutytrat des 2.2.4-Trimethyl-pentandiols-(1.3),  $\beta, \beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -isopropyl-trimethylenglykol- $\alpha'$ -isobutytrat**  $C_{12}H_{24}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot (CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von 15 g Isobutyraldehyd mit dem gleichen Volumen gesättigter Natriumacetatlösung auf  $180^\circ$  im geschlossenen Rohr (100 Stunden) (FOSSEK, *M.* 2, 616, 622; BRAUCHBAR, KOHN, *M.* 19, 31). Durch Einw. von Natrium oder von Natriumhydroxyd auf Isobutyraldehyd (LEDERER, *M.* 22, 540, 543). Aus Isobutyraldehyd und fester Pottasche bei  $65^\circ$  (KIRCHBAUM, *M.* 25, 250). Aus Isobutyraldehyd und Kalkmilch (HERRMANN, *M.* 25, 192). Aus Isobutyraldehyd beim Erhitzen mit Cyankalium auf dem Wasserbade, neben anderen Produkten (TAIPALE, *Jk.* 41, 816; *C.* 1909 II, 1841). Aus einem Gemisch von 14,6 g 2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3) und 8,8 g Isobuttersäure durch wiederholtes abwechselndes Kochen und Entwässern mit Natriumsulfat (BR., *K.*, *M.* 19, 46). — Farbloses Öl von würzigem Geruch und bitter kratzendem Geschmack (F., *M.* 2, 623).  $Kp_{14} : 127^\circ$  (B., *K.*, *M.* 19, 32);  $Kp_{14} : 127-129^\circ$  (T.);  $Kp_{17} : 135-137^\circ$  (L.);  $Kp_{760} : 250-252^\circ$  (B., *K.*);  $D_{15,7}^{20} : 0,9438$  (B., *K.*). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung neben einer Verbindung  $C_{11}H_{20}O_3$  (s. u.) und Isobuttersäure eine Verbindung  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(CH_3)_2$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (s. Syst. No. 230) (LESCH, MICHEL, *M.* 26, 429). Wird durch alkoholisches Kali zu Isobuttersäure und 2.2.4-Trimethyl-pentandiol-(1.3) verseift, während Kochen mit Wasser keine Verseifung bewirkt (B., *K.*, *M.* 19, 34).

Verbindung  $C_{11}H_{20}O_2$ . B. Aus dem Monoisobutytrat des 2.2.4-Trimethyl-pentandiols-(1.3) und Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (LESCH, MICHEL, *M.* 26, 433). — Neutrales farbloses Öl.  $Kp_{10} : 92^\circ$ . Addiert 2 Atome Brom.

**$\alpha$ -Monoisobutytrat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -monoisobutytrin,  $\alpha$ -Monoisobutytrin**  $C_7H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin und Natriumisobutytrat (GUTH, *Z. B.* 44, 96). — Flüssig.  $Kp : 264-266^\circ$ ;  $Kp_{19} : 158-161^\circ$ .

**$\alpha, \beta$ -Diisobutytrat des Glycerins, Glycerin- $\alpha, \beta$ -diisobutytrin,  $\beta$ -Diisobutytrin**  $C_{11}H_{20}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Glycerin- $\beta$ -dibromhydrin und Natriumisobutytrat (GUTH, *Z. B.* 44, 97). — Flüssig.  $Kp : 269-272^\circ$ ;  $Kp_{20} : 159-162^\circ$ .

**$\alpha, \alpha'$ -Diisobutytrat des Glycerins, Glycerin- $\alpha, \alpha'$ -diisobutytrin,  $\alpha$ -Diisobutytrin**  $C_{11}H_{20}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Glycerin- $\alpha$ -dichlorhydrin und Natriumisobutytrat (GUTH, *Z. B.* 44, 97). — Flüssig.  $Kp : 272-275^\circ$ ;  $Kp_{22} : 164-167^\circ$ .

**Triisobutytrat des Glycerins, Glycerintrisobutytrin, Triisobutytrin**  $C_{15}H_{26}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Glycerintribromhydrin und Natriumisobutytrat (GUTH, *Z. B.* 44, 97). — Flüssig.  $Kp : 282-284^\circ$ ;  $Kp_{24} : 173-176^\circ$ .

**Diisobutytrat des Formaldehydhydrats, Methylenglykol-diisobutytrat, Methylen-diisobutytrat**  $C_7H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Polyoxymethylen und Isobuttersäureanhydrid bei  $130-140^\circ$  in Gegenwart von Chlorzink (DESCUDÉ, *Bl.* [3] 27, 871). —  $Kp_{745} : 197-199^\circ$ .  $D_{20}^{20} : 0,998$ .

**Chlormethylisobutytrat**  $C_5H_{10}O_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot CH_2Cl$ . B. Aus Polyoxymethylen und Isobutyrylchlorid in Gegenwart von Chlorzink (DESCUDÉ, *Bl.* [3] 27, 871).  $Kp_{745} : 138-140^\circ$ .  $D_{20}^{20} : 1,080$ .

**Isobuttersäureanhydrid**  $C_8H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot OC \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Man stellt aus 600 g Isobuttersäure und 350 g Phosphortrichlorid Isobutyrylchlorid dar, kocht das rektifizierte Chlorid 12 Stunden lang mit 400 g Isobuttersäure und fraktioniert das gebildete Anhydrid (TOENNIES, STAUB, *B.* 17, 850). Man vermischt die ätherischen Lösungen von 12 g Isobutyrylchlorid und 9 g Pyridin und fügt, wenn die Ausscheidung von Pyridinhydrochlorid beendet ist, schwefelsäurehaltiges Wasser hinzu (WEDEKIND, *B.* 34, 2073). Aus Isobuttersäure und Acetylchlorid bei  $120-180^\circ$  (FOURNIER, *Bl.* [4] 5, 923). — Flüssig.  $Kp_{734} : 181,5^\circ$

(T., St.).  $D_{20}^{25}$ : 0,9574 (T., St.);  $D_{20}^{25}$ : 0,9739;  $D_{20}^{25}$ : 0,9499 (WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 221). Ionisierungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 54, 162. Innere Reibung bei 0° und 25°: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 221. Dielektrizitätskonstante, elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 138, 174. — Isobuttersäureanhydrid verhält sich beim Überleiten über erhitzten Zinkstaub, fein verteiltes Cadmium, Kupfer oder Eisen wie Essigsäureanhydrid (s. S. 167), beim Überleiten über fein verteiltes Nickel wie Propionsäureanhydrid (s. S. 242) (MAILHE, *Bl.* [4] 5, 816).

**2-Methyl-propanoylchlorid, Isobuttersäurechlorid, Isobutyrylchlorid**  $C_4H_7OCl$  =  $(CH_3)_2CH \cdot COCl$ . *B.* Zu 114 g Phosphoroxychlorid setzt man allmählich 160 g bei 130° getrocknetes isobuttersaures Natrium; man erhitzt 2 Stunden auf dem Wasserbad, destilliert ab, erhitzt das Destillat einige Stunden mit 10 g isobuttersaurem Natrium und fraktioniert (MICHAEL, *B.* 34, 4054; vgl. MARKOWNIKOW, *Z.* 1866, 501). — Kp: 92° (MARKOWNIKOW, *Z.* 1866, 501).  $D_{20}^{25}$ : 1,0174 (BRÜHL, *A.* 203, 20).  $n_D^{20}$ : 1,40551;  $n_D^{25}$ : 1,40789;  $n_D^{30}$ : 1,41829 (BRÜHL). — Isobutyrylchlorid liefert bei der Behandlung mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff 60–70%  $\alpha$ -Chlor-isobutyrylchlorid und 30–40%  $\beta$ -Chlor-isobutyrylchlorid neben geringen Mengen eines Trichlorisobutyrylchlorids (MICHAEL, *B.* 34, 4054; vgl. HENRY, *C.* 1906 II, 227). Gibt bei der Einw. von Triäthylamin in Schwefelkohlenstoff Diketotetramethylcyclobutan,  $(CH_3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$  (s. Syst. No. 667) und die Verbindung  $C_{10}H_{21}ON$  (s. bei Triäthylamin, Syst. No. 336) neben anderen Produkten (WEDEKIND, WEISSWANGE, *B.* 39, 1638; WEDEKIND, MILLER, *B.* 42, 1272).

**2-Methyl-propanoylbromid, Isobuttersäurebromid, Isobutyrylbromid**  $C_4H_7OBr$  =  $(CH_3)_2CH \cdot COBr$ . Kp: 116–118° (KASCHIRSKY, *JK.* 13, 81).

**2-Methyl-propan-amid, Isobuttersäureamid, Isobutyramid**  $C_4H_9ON$  =  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Destillation von Isobuttersäure mit Rhodankalium (LETTS, *B.* 5, 671). Durch 5–6-stündiges Erhitzen von trockenem Ammoniumisobutyrylat auf 230° (HORMANN, *B.* 15, 982). Bei 12-stündigem Stehen von Isobuttersäuremethylester mit überschüssigem wäbr., konz. Ammoniak (H. MEYER, *M.* 27, 43). Durch Eintropfen von rohem Isobutyrylchlorid, das aus Isobuttersäure und Phosphortrichlorid gewonnen ist, in 28%iges, stark gekühltes, wäbr. Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2348). — Monokline Tafeln (aus Benzol oder Äther oder Chloroform) (KAHRS, *Z. Kr.* 40, 480). *F.*: 128–129° (HO.), 129–130° (H. M.). Kp: 216–220° (LETTS, *B.* 5, 672). *D.*: 1,013 (K.). In Wasser leicht löslich (L.). Kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: ODDO, SCANDOLA, *Ph. Ch.* 66, 144; *G.* 39 I, 575. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 596,0 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 52, 60). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Säuren: CROCKER, *Soc.* 91, 593. Die Hydrolyse durch Alkali verläuft bimolekular (CROCKER, LOWE, *Soc.* 91, 952).

**N-Oxymethyl-isobutyramid, N-Methylol-isobutyramid**  $C_5H_{11}O_2N$  =  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Formaldehyd von 37,4% und Isobutyramid in Gegenwart von Barythydrat (EINHORN, HAMBURGER, *A.* 361, 126). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). *F.*: 77°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

**Acetylisobutyramid**  $C_6H_{11}O_2N$  =  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Isobutyrylchlorid und Acetamid in der Kälte in Gegenwart von Pyridin (FREUNDLER, *C. r.* 137, 713; *Bl.* [3] 31, 627). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). *F.*: 177–178°.

**Propionylisobutyramid**  $C_7H_{13}O_2N$  =  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch 6-stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Propionamid und Isobutyrylchlorid im geschlossenen Rohr auf 110–115° (TARBOURIECH, *C. r.* 137, 326). — Nadeln. *F.*: 140°.

**Butyrylisobutyramid**  $C_8H_{15}O_2N$  =  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch 6-stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Butyramid und Isobutyrylchlorid im geschlossenen Rohr auf 110–115° (TARBOURIECH, *C. r.* 137, 326). — *F.*: 103°.

**Diisobutyramid**  $C_8H_{15}O_2N$  =  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Entsteht neben Isobutyramid beim Behandeln von Isobutyrylchlorid mit Ammoniak (HOFMANN, *B.* 15, 981). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Isobuttersäureamid und Isobuttersäurechlorid im geschlossenen Rohr auf 110–115° (TARBOURIECH, *C. r.* 137, 129). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 174° (H.), 173–174° (T.). Sublimiert schon unter 100°. Zerfällt bei rascher Destillation in Isobuttersäure und Isobutyronitril (H.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (Trennung von Isobutyramid), leichter löslich in heißem Wasser und Alkohol, leicht in Äther (H.; T.).

**N-Brom-isobutyramid, Isobutyrbromamid**  $C_4H_8ONBr = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NHBr$ . *B.* Beim Versetzen eines Gemisches von 2 Mol.-Gew. Isobutyramid und 1 Mol.-Gew. Brom mit Natronlauge bis zum Gelbwerden der Lösung (HOFMANN, *B.* 15, 755). — Durchsichtige Nadeln. *F:* 92°. — Zerfällt bei der Destillation in Brom, Isobutyramid und Diisobutyramid. Beim Erwärmen mit trockner Soda tritt Zerlegung in HBr und Isopropylisocyanat ein. —  $NaC_4H_7ONBr$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in Alkohol und 1 Mol.-Gew. Isobutyrbromamid in Chloroform (MAUGUIN, *C. r.* 149, 791). Weißes Pulver, nur bei niedriger Temperatur beständig; zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur, häufig unter Explosion. Zersetzt sich in Gegenwart von Äther spontan in NaBr und Isopropylisocyanat.

**Isobutyriminoisomyläther**  $C_9H_{19}ON = (CH_3)_2CH \cdot C:(NH) \cdot O \cdot C_6H_{11}$ . —  $C_9H_{19}ON + HCl$  (BÜTGENBACH; vgl. PINNER, *Imidoäther*, S. 30).

**2-Methyl-propannitril, Isobuttersäurenitril, Isobutyronitril, Isopropyleyanid**  $C_4H_7N = (CH_3)_2CH \cdot CN$ . *B.* Man erhitzt Isobuttersäure mit Rhodankalium zum Sieden, fraktioniert, schüttelt die zwischen 190° und 200° übergehende Fraktion mit Natronlauge aus und reinigt den ungelösten Anteil durch Fraktionieren (LETTES, *B.* 5, 671). — *Kp:* 107° bis 108° (L.). Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* 1901 I, 1135. — Liefert mit Natrium NaCN und die Basen  $C_{12}H_{22}N_2$  und  $C_{19}H_{34}N_6$  (s. u.) (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] 37, 400).

*Base*  $C_{12}H_{22}N_2$ . *B.* 46 g Isobutyronitril werden unter Druck mit 5,3 g Natrium behandelt. Man destilliert das überschüssige Isobutyronitril ab und behandelt den Rückstand mit Wasser. Das hierbei ungelöste Öl scheidet beim Stehen die feste Base  $C_{19}H_{34}N_6$  ab. Das davon abfiltrierte Öl wird destilliert, bis der Siedepunkt auf 160° gestiegen ist, dann trägt man den Rückstand in mäßig konz. Schwefelsäure ein, erwärmt auf 60° und schüttelt mit Äther aus. (Der Äther löst ein Öl, welches mit konz. Salzsäure Diisobutyramid liefert.) Man übersättigt die saure wäßr. Lösung mit Kalilauge, schüttelt mit Äther aus, verdunstet die ätherische Lösung, erhitzt den Rückstand mit konz. Salzsäure auf 190°, konzentriert die saure Lösung, übersättigt mit Kalilauge und destilliert im Dampfstrom (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] 37, 400). — Seideglänzende Nadeln (aus Äther). *F:* 136–137°. Sublimiert schon von 100° an in Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch. Liefert, in saurer Lösung, mit Kaliumpermanganat:  $CO_2$ ,  $NH_3$ , Isobuttersäure und Diisobutyramid. —  $2C_{12}H_{22}N_2 + AgNO_3$ . Voluminöser Niederschlag. —  $2C_{12}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelbe Prismen.

*Base*  $C_{19}H_{34}N_6$ . *B.* Siehe oben die Base  $C_{12}H_{22}N_2$  (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] 37, 400). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt gegen 241°. —  $C_{19}H_{34}N_6 + 2HCl + PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Gelbe Prismen, wenig löslich in Wasser.

**2-Methyl-propanamidin, Isobutyramidin**  $C_4H_{10}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C:(NH) \cdot NH_2$ . *B.* Analog dem Butyramidin (s. S. 276) (PINNER, *Imidoäther*, S. 126). —  $C_4H_{10}N_2 + HCl$ . *F:* 161°. Sehr zerfließlich. —  $2C_4H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Nadeln. *F:* 197°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_4H_{10}N_2 + HNO_3$ . Nadeln. *F:* 116°. Sehr leicht löslich in Wasser. Nicht zerfließlich.

**Isobutylnitrolsäure**  $C_4H_8O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C:(N \cdot OH) \cdot NO_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Nitro-isobutan in Kalilauge durch Kaliumnitrit und verdünnte Schwefelsäure (DEMOLE, *A.* 175, 146). — Sirup. Färbt sich mit Alkalien orangefarben.

**Isobuttersäurehydrazid, Isobutyrylhydrazin**  $C_4H_{10}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus Hydrazinhydrat und Isobuttersäureäthylester bei 3-tägigem Kochen am Rückflußkühler (STOLLÉ, GUTMANN, *J. pr.* [2] 69, 497). — Weiße Nadeln (aus Äther-Alkohol). *F:* 104°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in trockenem Äther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, FEHLINGSCHE Lösung beim Erwärmen.

**Isopropyliden-isobutyryl-hydrazin**  $C_7H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$ . Krystalle (aus Aceton). *F:* 90–91°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Äther und Aceton. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen (STOLLÉ, GUTMANN, *J. pr.* [2] 69, 498).

**symm. Diisobutyryl-hydrazin**  $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Man versetzt Isobuttersäureanhydrid mit Hydrazinhydrat tropfenweise in der Kälte und erwärmt das Gemisch noch einige Zeit auf dem Wasserbade (STOLLÉ, GUTMANN, *J. pr.* [2] 69, 499). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). *F:* 239°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

#### Substitutionsprodukte der Isobuttersäure.

**2-Chlor-2-methyl-propansäure-(1),  $\alpha$ -Chlor-isobuttersäure**  $C_4H_7O_2Cl = (CH_3)_2CCl \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von  $\beta$ -Chlor-isobutylalkohol  $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot OH$  mit Salpetersäure (HENRY, *Bl.* [2] 26, 24). Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 349,5 g

KOH in 10%iger wäbr. Lösung in 277 g Acetonchloroform (Bd. I, S. 382) (OSTROPJATOW, *Ж.* **28**, 50; *B.* **29**, Ref., 908). Durch Chlorierung von Isobuttersäure im Sonnenlicht bei 90–95° (BALBIANO, *G.* **8**, 371; *B.* **11**, 1693). Aus  $\alpha$ -Chlor-isobutyrylchlorid durch Schütteln mit Wasser (MICHAEL, *B.* **34**, 4054). — F: 31° (O.). Kp<sub>50</sub>: 118° (O.). Leicht löslich in Wasser (O.). — Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in HCl,  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure, wenig Methacrylsäure (?) und die Säure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (s. Syst. No. 223) (*B.*, *B.* **11**, 1693). —  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl})_2$  (O.).

**Äthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl} = (\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Behandeln des aus Isobuttersäure und Chlor im Sonnenlicht bei 90–95° entstehenden Reaktionsproduktes mit Äthylalkohol und HCl (BALBIANO, *G.* **8**, 372). Man chloriert Isobutyrylchlorid in der Wärme und gießt das Reaktionsprodukt in Alkohol (HENRY, *C.* **1906** II, 227; *C. r.* **142**, 1024; *R.* **26**, 85). — Kp<sub>745</sub>: 148,5–149° (korr.) (*B.*, *B.* **11**, 1693); Kp: 148–149° (H., *C.* **1906** II, 227). D<sub>4</sub>: 1,062 (B.). — Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumbromid in Gegenwart von Äther Pentamethyläthylalkohol  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  (HENRY, *C.* **1906** II, 227; *C. r.* **142**, 1023; *R.* **26**, 84).

**Isobutylester**  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl} = (\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Bei anhaltendem Einleiten von Chlor (an der Sonne) in ein Gemisch aus 1 Tl. Isobutylalkohol und 10 Tln. Wasser (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 373). — Flüssig. Kp: 183°. D<sub>4</sub>: 0,998. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,435.

**Chlorid,  $\alpha$ -Chlor-isobutyrylchlorid**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{OCl}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{COCl}$ . *B.* Durch Einw. von Chlor auf Isobutyrylchlorid in der Wärme (HENRY, *C. r.* **142**, 1024; *C.* **1906** II, 227). Bei der Einw. von Chlor in Kohlenstofftetrachlorid-Lösung auf Isobutyrylchlorid unter Belichtung und Kühlung (neben  $\beta$ -Chlor-isobutyrylchlorid) (MICHAEL, *B.* **34**, 4054). — Kp: 126–127° (bei gewöhnlichem Druck) (MICHAEL).

**$\beta$ -Chlor-isobutyrylchlorid**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{OCl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{COCl}$ . *B.* Bei der Behandlung von Isobutyrylchlorid mit einer 10%igen Lösung von Chlor in Kohlenstofftetrachlorid unter Belichtung und Kühlung (MICHAEL, *B.* **34**, 4054). — Kp<sub>765</sub>: 171–172° (geringe Zersetzung).

**Isobutylester der  $\alpha,\beta$ -Dichlor-isobuttersäure, Isobutyl- $[\alpha,\beta$ -dichlor-isobutyrat]**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Findet sich unter den Produkten der Einw. von Chlor auf heißen Isobutylalkohol (BROCHET, *A. ch.* [7] **10**, 375). — Kp: 229°. D<sub>4</sub>: 1,155.

**2.3.3-Trichlor-2-methyl-propansäure-(1),  $\alpha,\beta$ -Trichlor-isobuttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3 = \text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch anhaltendes Chlorieren einer wäbr. Lösung (spez. Gew.: 1,16) von citraconsaurem Natrium wird eine ölige chlorierte Säure gefällt; man übergießt diese mit Wasser, sättigt kalt mit Soda, entfernt durch Schütteln mit Äther ein indifferentes Öl, säuert mit Salzsäure an, zieht mit Äther aus, dampft den Äther ab und reinigt durch vorsichtige Verflüchtigung im Luftbade (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] **12**, 1; vgl. MORAWSKI, *J. pr.* [2] **12**, 373). — Prismen. F: 50°. Zersetzt sich bei der Destillation. Mit Wasser in Berührung gehen die Krystalle der Säure in ein Öl über, das sich in viel Wasser löst. — Die Salze sind wenig beständig. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt die Säure in Alkalichlorid und dichlormethacrylsäures Salz  $\text{MeC}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Mit Zinkstaub und Salzsäure geht sie in  $\beta$ -Chlor-methacrylsäure  $\text{CHCl} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  über (GOTTLIEB). —  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_3$ . Kleine Krystalle (GOTTLIEB). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_3)_2$  (G.). —  $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_3)_2$ . Feine Nadeln (G.).

**2-Brom-2-methyl-propansäure-(1),  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Br} = (\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Isobuttersäure und Brom im geschlossenen Rohr bei 140° (MARKOWNIKOW, *A.* **153**, 229; HELL, WALDBAUER, *B.* **10**, 448). Man versetzt Isobuttersäure in Gegenwart von rotem Phosphor anfangs tropfenweise mit Brom, erwärmt dann bis auf 100° und zersetzt das gebildete Bromid mit kochendem Wasser (VOLHARD, *A.* **242**, 161; MICHAEL, *B.* **34**, 4043). — Tafeln. F: 48° (H., W., *B.* **10**, 448), 48–49° (M., *B.* **34**, 4043). Kp: 198–200° (H., W., *B.* **10**, 449); Kp<sub>24</sub>: 115° (SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* **75**, 479). D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 1,5225; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,500 (H., W., *B.* **10**, 449). Mit kaltem Wasser zusammengebracht wird  $\alpha$ -Bromisobuttersäure verflüssigt und sinkt als schweres Öl zu Boden (HELL, WALDBAUER, *B.* **10**, 449). — Geht bei der Destillation mit Phosphorperoxyd im Vakuum in das Anhydrid  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{BrO})_2\text{O}$  über (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **27**, 2951). Wird von rauchender Salpetersäure in der Wärme heftig angegriffen und liefert  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure neben einem nicht destillierbaren brom- und stickstoffhaltigen Öle (KACHLER, *M.* **2**, 562). Liefert mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure, beim Erhitzen mit Wasser oder mit n-Natronlauge  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure neben geringen Mengen Methacrylsäure, mit 25%iger Natronlauge (4 Mol. auf 1 Mol. Säure) als Hauptprodukt Methacrylsäure (LOSSEN, GERLACH, *A.* **342**, 158; vgl. FITTIG, THOMSON, *A.* **200**, 86). Auch beim Kochen mit Baryt oder wäbr. Soda-



densation mit Natrium-malonestern und mit Natrium-cyanessigestern: BARTHE, *C. r.* 118, 1269; BLAISE, *Bl.* [3] 21, 536; BONE, SPRANKLING, *Soc.* 75, 846; LAWRENCE, *P. Ch. S. No.* 226. Mit Natrium-acetylaceton kondensiert sich  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester nicht (MARCH, *A. ch.* [7] 26, 343).

**Isobutylester**  $C_8H_{16}O_2Br = (CH_3)_2CBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $K_{p16}$ : 83–85° (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 79).

**[ $\alpha$ -Brom-isobutyl]ester**  $C_8H_{14}O_2Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-isobutyraldehyd unter Einw. von Aluminiumäthylat als Kondensationsmittel (TISCHTSCHENKO, WISCHNJAKOW, *Ж.* 38, 511; *C.* 1906 II, 1554). —  $K_{p8.5}$ : 114–117°. — Gibt beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 140° Isobutylendibromid und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure.

**Isoamylester**  $C_9H_{18}O_2Br = (CH_3)_2CBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $K_{p25}$ : 107–108° (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 79).

**Anhydrid**  $C_8H_{12}O_3Br_2 = [(CH_3)_2CBr \cdot CO]_2O$ . *B.* Bei der Destillation von  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure mit  $P_2O_5$  im Vakuum (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 27, 2951). — Blättchen. *F.*: 63° bis 65°.  $K_{p35}$ : 135–140°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol. — Geht mit Potasche in Methacrylsäure über.

**Bromid**  $C_4H_8OBr_2 = (CH_3)_2CBr \cdot COBr$ . *B.* Aus Isobuttersäure und Brom in Gegenwart von rotem Phosphor (VOLHARD, *A.* 242, 161). Aus Isobutyrylbromid und Brom bei 100° (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 86). —  $K_p$ : 162–164° (KASCHIRSKY), 161–163° (WALDEN, *Ph. Ch.* 43, 461). Elektrisches Leitvermögen in  $SO_2$  und  $AsCl_3$ : WALDEN, *Ph. Ch.* 43, 461, 463. — Liefert mit Zinkspänen in Essigester Dimethylketen  $(CH_3)_2C:CO$  (STAUDINGER, KLEVER, *B.* 39, 968). Mit Natrium-malonester entsteht Dimethyltetronsäure  $CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2$  (BENARY, *B.* 40, 1082).

**Amid**  $C_4H_8ONBr = (CH_3)_2CBr \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester und konz. Ammoniak in der Kälte (BISCHOFF, *B.* 24, 1044). Durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die Benzollösung des Bromids (BISCHOFF, *B.* 30, 2314). — Durchsichtige, schiefwinklige, farblose Prismen (aus Chloroform). *F.*: 148° (*B.*, *B.* 30, 2314).  $K_{p17}$ : 145° (*B.*, *B.* 34, 1837). — Liefert beim Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von HCN und HBr Aceton (MOSSLER, *M.* 29, 74). Bei Einw. von Brom und Alkali entstehen Aceton, 2,2-Dibrom-propan und  $\beta$ -Brom-propylen (?) (KISNER, *Ж.* 37, 103; *C.* 1905 I, 1219). — Physiologische Wirkung: v. D. EECKHOUT, *A. Pth.* 57, 338.

**3-Brom-2-methyl-propansäure-(1),  $\beta$ -Brom-isobuttersäure**  $C_4H_7O_2Br = CH_2Br \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Man läßt 1 Vol. Methacrylsäure, gemischt mit 4–5 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, einige Zeit bei 0° stehen, und schüttelt dann die Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff aus (FITTIG, ENGELHORN, *A.* 200, 65). — Krystallmasse. *F.*: 22° (*E.*). Zerfällt durch Kochen mit Baryt (FITTIG, ENGELHORN) oder durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mit Natronlauge (LOSSEN, GERLACH, *A.* 342, 160) glatt in Methacrylsäure und HBr.

**2,3-Dibrom-2-methyl-propansäure-(1),  $\alpha,\beta$ -Dibrom-isobuttersäure**  $C_4H_6O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Versetzen einer mit Schneewasser gekühlten Lösung von Methacrylsäure in Schwefelkohlenstoff mit Brom, gelöst in Schwefelkohlenstoff, am Sonnenlicht (*C.* KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 373; FAWORSKI, *J. pr.* [2] 51, 553). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). *F.*: 48° (*K.*). — Zerfällt beim Kochen mit 10 Tln. Wasser in HBr,  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy-isobuttersäure und sehr wenig Brommethacrylsäure  $CHBr \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ . Zerfällt beim Kochen mit Wasser und ( $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.) Soda wesentlich in  $CO_2$ , HBr und Aceton und daneben in HBr und  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy-isobuttersäure. Wird von mäßig konz. Natronlauge quantitativ in HBr und Brommethacrylsäure gespalten (*K.*).

**2,3,3-Tribrom-2-methyl-propansäure-(1),  $\alpha,\beta,\beta$ -Tribrom-isobuttersäure**  $C_4H_5O_2Br_3 = CHBr \cdot C(CH_3)Br \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Brommethacrylsäure  $CHBr \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$  und Brom bei 100° (CAHOUS, *A. Spl.* 2, 349). — Kleine Prismen. — Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Alkalien in Alkalibromid und Dibrommethacrylsäure  $C_4H_4O_2Br_2$ .

**x.x.x.x-Tetrabrom-isobuttersäure**  $C_4H_3O_2Br_4$ . *B.* Aus Dibrommethacrylsäure und Brom bei 120–125° (CAHOUS, *A. Spl.* 2, 352). — Krystallisiert. — Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Alkalien in Alkalibromid und Tribrommethacrylsäure.

**2-Jod-2-methyl-propansäure-(1),  $\alpha$ -Jod-isobuttersäure**  $C_4H_7O_2I = (CH_3)_2CI \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Isobuttersäure durch Behandlung mit überschüssigem  $PCl_5$  (zur Chloridbildung) und Chlorjod in Chloroform und Schütteln des Reaktionsproduktes mit kaltem Wasser

(SERNOW, *Jk.* **32**, 813; *C.* **1901** I, 665). Durch Einw. von Jod auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Isobutyrylchlorid und  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.  $S_2Cl_2$  und Zersetzung des gebildeten Chlorids mit Wasser (Ausbeute gering) (SERNOW, *Jk.* **31**, 1031; *C.* **1900** I, 960). — Prismen. F: 73,5°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, weniger löslich in Benzin. — Zersetzt sich leicht, besonders am Licht.

**3-Jod-2-methyl-propansäure-(1),  $\beta$ -Jod-isobuttersäure**  $C_4H_7O_2I = CH_2I \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Methacrylsäure und rauchender Jodwasserstoffsäure bei 0° (FITTIG, PAUL, *A.* **188**, 58). — Krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff in Tafeln, aus konz. Jodwasserstoffsäure in großen Prismen. F: 36°. In Wasser schwer löslich.

**x,x-Dijod-isobuttersäure**  $C_4H_6O_2I_2$ . *B.* Entsteht neben andern Körpern bei 5-stündigem Kochen von 14 Tln.  $\alpha, \beta, \beta'$ -trioxy-isobuttersäurem Calcium mit 100 Tln. Jodwasserstoffsäure und 3 Tln. rotem Phosphor und wird aus dem Reaktionsprodukt mit Äther ausgezogen (E. FISCHER, TAFEL, *B.* **22**, 108). — Lange Nadeln (aus Wasser). F: 127°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

**2-Nitroso-2-methyl-propansäure-(1)-äthylester,  $\alpha$ -Nitroso-isobuttersäureäthylester**  $C_6H_{11}O_3N = (CH_3)_2C(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 10 g  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobutyriminoäthyläther-bis-hydrochlorid in 30 ccm Wasser bei 0° (Ausbeute quantitativ) (PILOTY, v. SCHWERIN, *B.* **34**, 1867). — Schneeweiße Krystalle. Schmilzt bei 89° zu einem blauen Öle, zersetzt sich aber bei weiterem Erhitzen. Unlöslich in kaltem, schwer löslich unter Zersetzung in heißem Wasser, löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Äther.

**2-Nitroso-2-methyl-propanamid-(1),  $\alpha$ -Nitroso-isobuttersäureamid**  $C_4H_8O_2N_2 = (CH_3)_2C(NO) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Nitroso-isobuttersäurenitril mit konz. Salzsäure bei 0° (PILOTY, v. SCHWERIN, *B.* **34**, 1865). Durch Einleiten von Chlor bei 0° in die Lösung von 10 g  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobutyramid in 40 ccm Wasser (quantitative Ausbeute) (P., v. SCH., *B.* **34**, 1866). — Prismatische Krystalle (aus siedendem Wasser). F: ca. 158° (Zers.). In kochendem Wasser schwer löslich unter schwacher Zersetzung und Blaufärbung der Flüssigkeit. Sehr wenig löslich in Alkohol, noch schwerer in Äther.

**2-Nitroso-2-methyl-propannitril-(1),  $\alpha$ -Nitroso-isobuttersäurenitril**  $C_4H_6ON_2 = (CH_3)_2C(NO) \cdot CN$ . *B.* Aus einer Lösung des  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäurenitrils in der 10-fachen Menge Wasser durch Einleiten von Chlor bis zum deutlich wahrnehmbaren Überschuss unter Eiskühlung (fast quantitative Ausbeute) (PILOTY, v. SCHWERIN, *B.* **34**, 1864; vgl. PILOTY, *B.* **31**, 1879). — Weiße Masse. Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 53° zu einer tiefblauen, sich schnell zersetzenden Flüssigkeit (P., v. SCH.). Bei ca. 80° wird die Schmelze unter heftiger Gasentwicklung farblos und scheidet Krystalle ab (P.). Höchst flüchtig (P., v. SCH.). Leicht flüchtig mit Äther- und Wasser-Dämpfen (P.). Völlig unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (P., v. SCH.), Benzol und Ligroin (P.). Zerfließt an feuchter Luft zu einem Sirup und geht unter Entwicklung von Oxyden des Stickstoffs in  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäurenitril und den Körper  $C_{12}H_{18}ON_4$  (s. u.) über (P., v. SCH.). Mit konz. Salzsäure bildet es in der Eiskälte  $\alpha$ -Nitroso-isobuttersäureamid, mit konz. Salpetersäure  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäurenitril und daneben die Verbindung  $C_{12}H_{18}ON_4$ . Reagiert mit Anilin lebhaft unter Bildung von Aminoazobenzol (P., v. SCH., *B.* **34**, 1871).

Verbindung  $C_{12}H_{18}ON_4$ . *B.* Bei der Selbstzersetzung des  $\alpha$ -Nitroso-isobuttersäurenitrils sowie bei seiner Oxydation mit konz. Salpetersäure (PILOTY, v. SCHWERIN, *B.* **34**, 1865). Bei der Destillation des rohen  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäurenitrils (PILOTY, *B.* **31**, 1879).

**2-Nitroso-2-methyl-propanamidin-(1),  $\alpha$ -Nitroso-isobutyramidin**  $C_4H_8ON_3 = (CH_3)_2C(NO) \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobutyramidin durch Oxydation (fast quantitative Ausbeute) (PILOTY, v. SCHWERIN, *B.* **34**, 1869). — Hydrochlorid  $C_4H_8ON_3 + HCl + H_2O$ . Prismen (aus Wasser). Färbt sich bei 110° gelb unter Wasserverlust und schmilzt bei ca. 161° unter Zersetzung. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol. — Die alkalische Lösung gibt mit Manganosalzen beim Schütteln mit Luft tiefviolette, mit  $FeSO_4$  tiefblaue Färbungen. Mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich auch in sehr verdünnten Lösungen das entsprechende in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Sulfat ab. Liefert bei der Einw. von KCN Porphyrexin  $(CH_3)_2C \text{---} C(:NH) \text{---} NH$  (Syst. No. 3587) (PILOTY, v. SCHWERIN, *B.* **34**, 1872).

**N-Iminomethyl- $\alpha$ -nitroso-isobutyramidin**  $C_6H_{10}ON_4 = (CH_3)_2C(NO) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH:NH$ . *B.* Durch Einw. von Natronlauge auf Porphyrexid oder von Natronlauge und Ferricyankalium auf Porphyrexin (PILOTY, VOGEL, *B.* **36**, 1296). — Farbloses Pulver. F:

160° (Zers.). Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Wasser, den meisten organischen Mitteln und Säuren; ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig mit intensiv blauer Farbe.  $\frac{1}{2}$  NaC<sub>5</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit intensiv blauer Farbe; zieht in feuchtem Zustand aus der Luft begierig Kohlensäure an. Liefert durch Reduktion mit Natriumamalgam eine Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>.

Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>. B. Durch Reduktion des Natriumsalzes der Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>4</sub> mit Natriumamalgam und Zersetzung des gebildeten Natriumsalzes in kaltem Wasser mit Salzsäure (PILOTY, VOGEL, B. 36, 1298). — Prismatische Blättchen. F: 147° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und heißem Essigester. — Wird in Form des Natriumsalzes durch Erwärmen mit Wasser in eine Verbindung C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub> übergeführt, welche Prismen vom Schmelzpunkt 140° (Zers.) darstellt, sauer reagiert und Soda zersetzt.

**2-Nitro-2-methyl-propanamid-(1),  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäureamid** C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)·CO·NH<sub>2</sub>. B. Aus dem  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäurenitril beim Schütteln mit bei 0° gesättigter Salzsäure (Ausbeute 75% der Theorie) (PILOTY, v. SCHWERIN, B. 34, 1865). — Blättchen (aus Äther). F: 117–118°. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und Aceton.

**2-Nitro-2-methyl-propan-nitril-(1),  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäurenitril** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(NO<sub>2</sub>)·CN. B. Aus  $\alpha$ -Nitroso-isobuttersäurenitril beim Stehen, besonders im feuchten Zustande oder durch Einw. von konz. Salpetersäure (PILOTY, B. 31, 1879; PILOTY, v. SCHWERIN, B. 34, 1865). — Spieße (aus Ligroin). F: 35°. Kp<sub>45</sub>: 97°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Wird von konz. Salzsäure zu einer schön krystallisierenden Substanz verseift, die bei 110–112° unter Gasentwicklung schmilzt.

**2-Azido-2-methyl-propansäure-(1),  $\alpha$ -Triazo-isobuttersäure** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(N<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>H. B. Aus ihrem Äthylester beim Schütteln mit 20%iger Kalilauge (FORSTER, MÜLLER, Soc. 95, 196). — Farblose Nadeln. F: 31°. Kp<sub>0,15</sub>: 75°. D<sub>20</sub><sup>4</sup>: 1,1433. Mit Wasserdampf flüchtig. — AgC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Farblose Nadeln (aus Wasser).

**Äthylester** C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(N<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus 50 g  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure-äthylester und 25 g Natriumazid beim Kochen in verdünntem Alkohol (FORSTER, MÜLLER, Soc. 95, 197). — Farbloses Öl. Kp<sub>6,5</sub>: 52–53°. D<sub>20</sub><sup>4</sup>: 1,0344. — Konz. Schwefelsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure spalten zwei Drittel des Stickstoffs als solchen ab.

**Amid** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>4</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(N<sub>3</sub>)·CO·NH<sub>2</sub>. B. Beim Schütteln von  $\alpha$ -Triazo-isobuttersäureäthylester mit konz. wäbr. Ammoniak (FORSTER, MÜLLER, Soc. 95, 197). — Rechteckige Tafeln. F: 93–94°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und warmem Benzol. — Wird durch siedende konz. Kalilauge zu  $\alpha$ -Triazo-isobuttersäure und NH<sub>3</sub> hydrolysiert.

#### *Schwefel-Analogon der Isobuttersäure.*

**2-Methyl-propanthiolsäure-(1)-methylester, Thioisobuttersäure-methylester** C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>OS = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CO·S·CH<sub>3</sub>. B. Aus Isobutyrylchlorid und Pb(S·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (OBERMEYER, B. 20, 2922). — Widerlich riechendes Öl. Kp: 140–144°.

### 5. Carbonsäuren C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.

1. **Pentansäure, Butan- $\alpha$ -carbonsäure, Propyllessigsäure,  $n$ -Valeriansäure** C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Man oxydiert  $n$ -Amylalkohol durch alkalische Kaliumpermanganatlösung (FOURNIER, Bl. [4] 5, 923). Bei der Reduktion von  $\gamma$ -Brom- $n$ -valeriansäure in Wasser mit Natriumamalgam (FITTIG, MESSERSCHMIDT, A. 208, 95). Beim Erhitzen von Lävulinsäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und Phosphor auf 150° bis 200° (KEHRER, TOLLENS, A. 208, 236). Bei der Reduktion von Lävulinsäure mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung (Darstellung von  $n$ -Valeriansäure) (WOLFF, A. 208, 110). Aus Cyclobutanecarbonsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (KISHNER, H. 40, 673; C. 1908 II, 1342). Beim Erhitzen von  $\gamma$ -Oxy-valerolacton mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphor auf 220–250° (FITTIG, RÜHLMANN, A. 228, 346). Durch Erhitzen von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Äthyljodid und molekularem Silber im geschlossenen Rohr auf 150–180° (v. SCHNEIDER, Z. 1869, 343). Das Nitril entsteht beim Erhitzen von 1-Chlor-butan mit Kaliumcyanid und 85%igem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100–110° (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 171); man verseift das Nitril durch Kochen mit alkoholischer

**Kalilauge** (LI., RO., A. 159, 58). Der Äthylester entsteht neben Adipinsäurediäthylester, wenn man ein Gemisch von Natriumpropionat und Kaliumäthylsuccinat  $KO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  in wäbr. Lösung als Anodenlösung elektrolysiert; als Kathodenlösung benutzt man eine konz. Lösung von Kaliumcarbonat, in der man das entstehende Ätzkali durch ständiges Zuleiten von Kohlensäure unschädlich macht (v. MILLER, HOFER, B. 28, 2434). Bei derselben Arbeitsweise entsteht der Äthylester durch Elektrolyse eines Gemisches von Kaliumbutyrat und Kaliumäthylmalonat  $KO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (v. M., H., B. 28, 2439). Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Oxy-n-capronsäure mit Chromsäure (ERLENMEYER, B. 9, 1840; vgl. LEY, B. 10, 231). Beim Erhitzen von Propylmalonsäure am Rückflußkühler auf  $180^\circ$  (FÜRTH, M. 9, 310; vgl. JUSLIN, B. 17, 2504). Neben anderen Fettsäuren bei der Oxydation von Stearinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei  $80^\circ$  (MARIE, Bl. [3] 15, 509). Bei der Oxydation des Ricinusöles durch verdünnte Salpetersäure, neben anderen Produkten (WAHLFORSS, B. 22 Ref., 438). Bei der Vergärung von milchsaurem Calcium durch Spaltpilze (FITZ, B. 13, 1309; 14, 1084). Entsteht neben anderen Produkten bei der Destillation des Holzes und findet sich daher im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, B. 11, 1358). Entsteht bei der Destillation von Braunkohlen und findet sich im Schmelzwasser der Braunkohlendestillation (ROSENTHAL, Z. Ang. 16, 221).

Flüssigkeit, die einen der Buttersäure ähnlichen Geruch besitzt. Erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther krystallinisch (GARTENMEISTER, A. 233, 273). F:  $-18^\circ$  bis  $-20^\circ$  (GAR., A. 233, 273),  $-58,5^\circ$  (MASSOL, Bl. [3] 13, 759). —  $Kp_{760}$ :  $185,4^\circ$  (ZANDER, A. 224, 65);  $Kp_{750}$ :  $186-186,4^\circ$  (korr.) (FÜRTH, M. 9, 310);  $Kp_{736}$ :  $184-185^\circ$  (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 60);  $Kp_{23}$ :  $96^\circ$  (ELJMAN, C. 1907 II, 1210);  $Kp_{15}$ :  $86-88^\circ$  (FOURNIER, Bl. [4] 5, 923). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: KAHLBAUM, Ph. Ch. 26, 593. —  $D_0$ : 0,9577;  $D^{20}$ : 0,9415;  $D^{40}$ : 0,9284;  $D^{60}$ : 0,9034 (LI., RO., A. 159, 60);  $D_0$ : 0,9562 (ZANDER, A. 224, 65);  $D^{19,1}$ : 0,9397;  $D^{76,6}$ : 0,8878 (EL., C. 1907 II, 1210). Ausdehnung: Z., A. 224, 65. — 1 ccm Valeriansäure löst bei  $16^\circ$  etwa 0,1 ccm Wasser; setzt man mehr Wasser hinzu, so erfolgt Trennung in zwei Schichten, bis bei Anwendung von 27 ccm Wasser auf 1 ccm Säure vollständige Lösung eintritt (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 59). Dichten und Oberflächenspannungen wäbr. Lösungen: DRUCKER, Ph. Ch. 52, 649, 651; v. SZYSZKOWSKI, Ph. Ch. 64, 399. Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, Soc. 83, 1428. —  $n_D^{20}$ : 1,40703;  $n_D^{25}$ : 1,38327 (ELJMAN, C. 1907 II, 1210). Verdampfungswärme: BROWN, Soc. 83, 992. Molekulare Verbrennungswärme für flüssige Valeriansäure: 681,8 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 111). Kritische Temperatur: BROWN, Soc. 89, 313. — Magnetische Rotation: PERKIN, Soc. 45, 575. — Dielektrizitätskonstante: JAHN, MÖLLER, Ph. Ch. 13, 393; DRUDE, Ph. Ch. 23, 309. Elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 309. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $1,61 \times 10^{-5}$  (BILLITZER, M. 20, 668),  $1,56 \times 10^{-5}$  (DRUCKER, Ph. Ch. 52, 643),  $1,50 \times 10^{-5}$  (FRANKE, Ph. Ch. 16, 483). Affinitätsmessungen: FICHTER, MÜLLER, A. 348, 257.

Bei der Elektrolyse einer schwach angesäuerten Lösung von valeriansaurem Kalium entstehen n-Octan, Valeriansäurebutylester, Butylalkohol, Butyraldehyd und  $\alpha$ -Butylen (PETERSEN, Ph. Ch. 33, 306). Oxydation der n-Valeriansäure durch Wasserstoffsuperoxyd: DAKIN, C. 1908 I, 1259. n-Valeriansäure gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure geringe Mengen Kohlenoxyd (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, B. 41, 1669). — Veresterungsgeschwindigkeit der n-Valeriansäure: SUDBOROUGH, GITTINS, Soc. 93, 213. —  $0,01\%$  n-Valeriansäure verhindert Wachstum und Gärstätigkeit der Hefe nicht; in einer  $0,05\%$ igen Lösung gedeihen manche Spaltpilze (in der Kälte), eine  $0,2\%$ ige Lösung verlangsamt das Wachstum derselben (BOKORNY, C. 1897 I, 327).

$K_2C_5H_9O_2$ . Blättchen (aus absolutem Alkohol) (WAHLFORSS, B. 22 Ref., 438). —  $Cu(C_5H_9O_2)_2$ . Dunkelgrüne Nadeln. In warmem Wasser weniger löslich als in kaltem. Geht beim Erwärmen mit Wasser teilweise in ein basisches Salz über (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 66). —  $AgC_5H_9O_2$ . Nadeln (SCHORLEMMER, A. 161, 270); Blättchen (FITTIG, MESSERSCHMIDT, A. 208, 96). Löslichkeit in Wasser zwischen  $0^\circ$  und  $70^\circ$ : FÜRTH, M. 9, 312. —  $Ca(C_5H_9O_2)_2 + H_2O$ . Blättchen (LI., RO., A. 159, 63). Löslichkeit in Wasser zwischen  $0^\circ$  und  $75^\circ$ : FÜRTH, M. 9, 314, zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$ : LUMSDEN, Soc. 81, 357. Zeigt bei  $57^\circ$  die geringste Löslichkeit in Wasser (LU., vgl. LI., RO.). —  $Ca(C_5H_9O_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen. Zeigt beim Lösen in Wasser das gleiche Verhalten wie das Salz  $Ca(C_5H_9O_2)_2 + H_2O$  (SCHOR., A. 161, 270). —  $Ba(C_5H_9O_2)_2$ . Blättchen (LI., RO., A. 159, 62). Löslichkeit in Wasser zwischen  $0^\circ$  und  $75^\circ$ : FÜRTH, M. 9, 316. —  $Ba(C_5H_9O_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen (SCHORLEMMER, A. 161, 270). —  $Zn(C_5H_9O_2)_2$ . Darst. 100 g valeriansaures Natrium und 117 g Zinksulfat, beide in möglichst wenig Wasser vereinigt, werden zur Trockne gebracht und der pulverisierte Rückstand mit siedendem Alkohol erschöpft (VITALI, C. 1898 II, 373). Blättchen (LI., RO., A. 159, 67). 100 Tle. der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei  $24-25^\circ$  2,54 Tle. Salz (LI., RO.). —  $UO_2(C_5H_9O_2)_2 + KC_5H_9O_2 + 2H_2O$ . Wird durch

Wasser zersetzt (RIMBACH, *B.* 37, 486). —  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (LI., RO., *A.* 159, 65). Ist in kaltem Wasser viel leichter löslich als in heißem.

**Methylester, Methylvalerianat**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus n-Valeriansäure, Methylalkohol und Schwefelsäure (GARTENMEISTER, *A.* 233, 273). — Kp: 127,3°. Spez. Gew.: 0,9097 bei 0°. Ausdehnung: GARTENMEISTER.

**Äthylester, Äthylvalerianat**  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Kp: 144,6° bei 736,5 mm. Spez. Gew.: 0,894 bei 0°, 0,8765 bei 20°, 0,8616 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 117). Ausdehnung: GARTENMEISTER. — Dielektrizitätskonstante: LOEWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] 66, 394. — Bei der Einw. von Natrium und Alkohol entsteht n-Amylalkohol (BOUEVAULT, BLANC, *D. R. P.* 164294; *C.* 1905 II, 1700). Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* 149, 236.

**Propylester**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Kp: 167,5°. Spez. Gew.: 0,8888 bei 0° (GARTENMEISTER, *A.* 233, 247). Ausdehnung: G.

**Butylester**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Kp: 185,8°. Spez. Gew.: 0,8847 bei 0° (GARTENMEISTER, *A.* 233, 274). Ausdehnung: G.

**n-Amylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus valeriansaurem Silber und I-Jod-pentan (GARTENMEISTER, *A.* 233, 275). — Kp: 203,7°. D<sup>20</sup>: 0,8812. Ausdehnung: G.

**Ester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols** (vgl. Bd. I. S. 385)  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Kp<sub>733</sub>: 195–197°; D<sup>20</sup>: 0,860; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4162 (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 282). Kp<sub>727</sub>: 196–199°; D<sup>15</sup> 20: 0,8629 (GUYE, GUERCHGORINE, *C. r.* 124, 231). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf optisch reinen Amylalkohol durch Umrechnung)  $[\alpha]_D^{20}$ : +3,29;  $[\alpha]_D^{16}$ : +3,90° (GUYE, *Bl.* [3] 25, 549).

**n-Hexylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}_3$ . Kp: 223,8°. Spez. Gew.: 0,8797 bei 0° (GARTENMEISTER, *A.* 233, 276). Ausdehnung: G.

**n-Heptylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CH}_3$ . Kp: 243,6°. Spez. Gew.: 0,8786 bei 0° (GARTENMEISTER, *A.* 233, 276). Ausdehnung: G.

**n-Octylester**  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH}_3$ . Kp: 260,2°. Spez. Gew.: 0,8784 bei 0° (GARTENMEISTER, *A.* 233, 277). Ausdehnung: G.

**n-Valeriansäureanhydrid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3 = (\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO})_2\text{O}$ . *B.* Aus n-Valeriansäure und Acetylchlorid bei 120–180° (FOURNIER, *Bl.* [4] 5, 923). — Kp<sub>15</sub>: 110–111°.

**Pentanoylchlorid, n-Valeriansäurechlorid, n-Valerylchlorid**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{OCl} = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{COCl}$ . Flüssig. Kp: 127–128°; D<sup>15</sup>: 1,0155 (FREUNDLER, *Bl.* [3] 11, 312; 13, 833). — Verbindung mit Antimonpentachlorid  $\text{C}_5\text{H}_9\text{OCl} + \text{SbCl}_5$ . *B.* Man gibt Antimonpentachlorid in Chloroform zu n-Valeriansäure in dem gleichen Lösungsmittel und läßt die Lösung mit den zunächst sich ausscheidenden Nadeln etwa 3 Wochen im geschlossenen Gefäß stehen (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* 35, 1117). Hygroskopische Tafeln.

**Pentanamid, n-Valeriansäureamid, n-Valeramid**  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Aus n-Valeriansäureäthylester und wäßr. Ammoniak (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 69). Aus n-Valerylchlorid und wäßr. Ammoniak (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* 25, 1089; vgl. ASCHAN, *B.* 31, 2344). — Monokline Tafeln (aus Alkohol) (KAHRS, *Z. Kr.* 40, 481); D: 1,023 (KAHRS). F: 100° (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* 25, 1090), 104–105° (FOURNIER, *Bl.* [4] 5, 923), 114–116° (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 69). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (W., C.). Viskosität der wäßr. und alkoholischen Lösung: FAWSITT, *Soc.* 93, 1005. — Bei der Reduktion mit Natrium in Äthylalkohol oder sek.-Octylalkohol entstehen n-Amylalkohol und n-Amylamin (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* 25, 1090, 1096).

**Isobutyryl-n-valeramid**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von n-Valeramid und Isobutyrylchlorid im geschlossenen Rohr auf 110–115° (TARBORIECH, *C. r.* 137, 326). — F: 84°.

**Di-n-valeramid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO})_2\text{NH}$ . *B.* Aus n-Valerylchlorid und n-Valeramid bei 110–115° (TARBORIECH, *C. r.* 137, 130). — Krystalle. F: 100°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol, leicht in Äther.

**Pentannitril, n-Valeriansäurenitril, n-Valeronitril**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N} = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CN}$ . *B.* Beim Erhitzen von 1-Chlor-butan mit Kaliumcyanid und 85%igem Alkohol auf 100–110° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 171). Aus dem n-Caprinsäureamid mittels alkalischer Bromlauge (A. W. HOFMANN, *B.* 17, 1410). — Kp: 140,4° (korr.) bei 739,3 mm; spez. Gew.: 0,8164 bei 0° (LI., RO.), 0,8010 bei 18°; n<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,3917 (GLADSTONE, *Soc.* 45, 246). Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* 1901 I, 1135.

**1.1-Dinitro-pentan**  $C_5H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(NO_2)_2$  bezw.  $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(NO_2)_2$ :  $NO_2H$  s. Bd. I, S. 134.

**2-Chlor-pentansäure-(1),  $\alpha$ -Chlor-n-valeriansäure**  $C_5H_9O_2Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlor-valeronitril mittels konz. Chlorwasserstoffsäure (HENRY, *C.* 1899 I, 194; SERVAIS, *R.* 20, 45). — Öl. Erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch.  $F$ :  $-15^\circ$  (S.).  $Kp_{32}$ :  $132-135^\circ$  (S.);  $Kp_{763}$ :  $222^\circ$  (S.).  $D^{15}_4$ : 1,141 (S.). Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und Äther (S.).  $n^{11}_D$ : 1,44807 (S.).

**Methylester**  $C_6H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem  $\alpha$ -Chlor-valeronitril mittels Methylalkohols und Schwefelsäure (HENRY, *C.* 1899 I, 194). —  $Kp_{764}$ :  $160^\circ$ .

**Äthylester**  $C_7H_{13}O_2Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlor-valeronitril und absolutem Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (SERVAIS, *R.* 20, 47). — Flüssigkeit von pfefferminzähnlichem Geruch.  $Kp_{762}$ :  $185^\circ$ .  $D^{15}_4$ : 1,040. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und Äther.  $n^{11}_D$ : 1,43071.

**Chlorid**  $C_5H_9OCl_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot COCl$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlor-valeriansäure und Phosphortrichlorid bei  $70-80^\circ$  (SERVAIS, *R.* 20, 46). — Flüssigkeit.  $Kp_{763}$ :  $155-157^\circ$ ;  $D$ : 1,246.

**Nitril**  $C_5H_8NCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CN$ . *B.* Durch Phosphorpentachlorid aus dem Pentanol-(2)-nitril-(1) (HENRY, *C.* 1899 I, 194; SERVAIS, *C.* 1901 I, 93). — Flüssigkeit.  $Kp_{764}$ :  $160^\circ$ ;  $D^{24}_4$ : 0,9995 (H.). Unlöslich in Wasser (H.).

**Äthylester der 4-Chlor-pentansäure-(1),  $\gamma$ -Chlor-n-valeriansäureäthylester**  $C_7H_{13}O_2Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Valerolacton und Chlorwasserstoff in Alkohol (NOYES, Cox, *Am. Soc.* 25, 1094). — Mit Cyanessigester und Natriumäthylat entsteht 1-Methyl-2-cyan-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester (?) (N., C.).

**5-Chlor-pentansäure-(1),  $\delta$ -Chlor-n-valeriansäure**  $C_5H_9O_2Cl = CH_2Cl \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 15 g  $\delta$ -Phenoxy-valeriansäure mit 60 ccm rauchender Chlorwasserstoffsäure auf  $180^\circ$  (FUNK, *B.* 26, 2574). Beim Kochen von [ $\omega$ -Chlor-propyl]-malonsäurediäthylester mit Chlorwasserstoffsäure ( $D$ : 1,16) (MELLOR, *Soc.* 79, 132). — *Darst.* Man suspendiert  $\delta$ -Jod-valeriansäure in konz. Salzsäure und erhitzt mit frisch gefälltem Chlorsilber (CLOVES, *A.* 319, 364). — Krystalle (aus Äther + Petroläther).  $F$ :  $18^\circ$  (CL.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $2,044 \times 10^{-5}$  (LICHTY, *A.* 319, 387). Läßt sich unter 12 mm zwischen  $141^\circ$  und  $149^\circ$  unter geringer Zersetzung destillieren (CL.). Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck wird zwischen  $195^\circ$  und  $240^\circ$  Chlorwasserstoff entwickelt und ein dickes Öl, wahrscheinlich ein Polymerisationsprodukt, gebildet (CL.). Erhitzt man die Säure sehr schnell über freier Flamme unter gewöhnlichem Druck, so enthält der zwischen  $230^\circ$  und  $240^\circ$  übergehende Teil des Destillates  $\delta$ -Valerolacton (CL.; vgl. F.). — Veresterungsgeschwindigkeit: LICHTY, *A.* 319, 374.

**Äthylester**  $C_7H_{13}O_2Cl = CH_2Cl \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig.  $Kp$ :  $205-206^\circ$  (FUNK, *B.* 26, 2574).  $Kp_{40}$ :  $120-125^\circ$  (MELLOR, *Soc.* 79, 132).

**2-Brom-pentansäure-(1),  $\alpha$ -Brom-n-valeriansäure**  $C_5H_9O_2Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Bromieren von n-Valeriansäure (JUSLIN, *B.* 17, 2504). Man läßt auf eine ätherische Lösung von Propylmalonsäure Brom in direktem Sonnenlicht einwirken und erhitzt die hierbei erhaltene Brompropylmalonsäure  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$  auf  $145^\circ$  (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 11, 170). —  $Kp_{10}$ :  $67^\circ$  (SLIMMER, *B.* 35, 404).

**Äthylester**  $C_7H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig.  $Kp$ :  $190-192^\circ$  (JUSLIN, *B.* 17, 2504);  $Kp_{25}$ :  $92-94^\circ$  (MICHAEL, *B.* 34, 4045);  $Kp_{16-18,5}$ :  $84-86^\circ$  (RUPE, RONUS, LOTZ, *B.* 35, 4267).  $D^{15}_4$ : 1,226 (J.). — Gibt beim Erwärmen mit Sodalösung auf dem Wasserbade  $\alpha$ -Oxy-n-valeriansäure (J., *B.* 17, 2504). Liefert mit Chinolin bei  $140-160^\circ$   $\alpha\beta$ - und  $\beta\gamma$ -Pentensäureester (RUPE, RONUS, LOTZ, *B.* 35, 4267).

**3-Brom-pentansäure-(1),  $\beta$ -Brom-n-valeriansäure**  $C_5H_9O_2Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man läßt unter Umschütteln 1 Vol. Penten-(2)-säure-(1) mit  $1\frac{1}{2}$  Vol. bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure 8 Tage stehen (FITTIG, SPENZER, *A.* 283, 73; FITTIG, MACKENZIE, *A.* 283, 91). Entsteht neben  $\gamma$ -Brom-valeriansäure bei der Anlagerung von HBr an Penten-(2)-säure-(5) (F., M., *A.* 283, 99). — Monokline (SPENZER, *A.* 283, 101) Prismen (aus Ligroin).  $F$ :  $59-60^\circ$  (F., S.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; wenig löslich in Benzol und Ligroin; fast unlöslich in Wasser bei  $0^\circ$  (F., S.; F., M.). — Beim Kochen mit Wasser entstehen Butylen,  $\beta$ -Oxy-valeriansäure, Penten-(2)-säure-(1) und Penten-(2)-säure-(5) (F., M.).

**4-Brom-pentansäure-(1),  $\gamma$ -Brom-n-valeriansäure**  $C_5H_9O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Stehenlassen von Allylessigsäure  $CH_2=CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit

höchst konz. Bromwasserstoffsäure bei 0° (FITTIG, MESSERSCHMIDT, A. 208, 94). Aus Äthylidenpropionsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  und konz. Bromwasserstoffsäure in der Kälte, neben  $\beta$ -Brom-valeriansäure (FITTIG, FRÄNKEL, A. 255, 30; F., MACKENZIE, A. 283, 99). Aus  $\gamma$ -Valerolacton und Bromwasserstoff (EMMERT, B. 40, 914). — Bleibt bei -15° flüssig (Fr., Me.). — Wird von Natriumamalgam in n-Valeriansäure umgewandelt (Fr., Me.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder durch kalte Sodalösung glatt in Bromwasserstoff und  $\gamma$ -Valerolacton (Fr., Me., A. 208, 96, 100; Fr., Fr., A. 255, 31). Gibt mit Anilin bei 210° das N-Phenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5) (E.).

**Äthylester**  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus  $\gamma$ -Valerolacton und HBr in Alkohol (NOYES, Cox, Am. Soc. 25, 1094). — Mit Cyanessigeste und Natriumäthylat entsteht  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-adipinsäureester (N., C.).

**5-Brom-pentansäure-(1),  $\delta$ -Brom-n-valeriansäure**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von  $\delta$ -Phenoxy-valeriansäure mit konz. Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf höchstens 145° (CLOVES, A. 319, 367). Durch Addition von Bromwasserstoff an  $\delta$ -Valerolacton (CL.). Durch Kochen von  $\delta$ -Jod-valeriansäure mit Bromsilber und Bromwasserstoffsäure (CL.). — Prismen (aus Petroläther). F: 39–40°. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: LICHTY, A. 319, 388.

**2.3-Dibrom-pentansäure-(1),  $\alpha,\beta$ -Dibrom-n-valeriansäure**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch allmähliches Eintragen von 2 At.-Gew. Brom, gelöst in 9 Thn. Schwefelkohlenstoff, in die Lösung von Penten-(2)-säure-(1) in wenig Schwefelkohlenstoff bei 0° am Licht; man läßt 24 Stunden stehen und verdunstet den Schwefelkohlenstoff im Vakuum (FITTIG, SPENZER, A. 283, 72; FITTIG, MACKENZIE, A. 283, 89). — Monokline (STRÖBER, A. 283, 102) Prismen (aus Ligroin). F: 56° (F., S.). Sehr leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff (F., M.).

**2.5-Dibrom-pentansäure-(1),  $\alpha,\delta$ -Dibrom-n-valeriansäure**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Kochen von  $\alpha,\delta$ -Dibrom-propylmalonsäurediäthylester mit Bromwasserstoffsäure, die bei 0° gesättigt ist (E. FISCHER, SUZUKI, B. 37, 2843; vgl. WILLSTÄTTER, B. 33, 1163; A. 326, 101). — Öl.  $K_{p_{13-15}}$ : 171–174° (E. F., S.).

**Chlorid**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{OClBr}_2 = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COCl}$ . B. Aus  $\alpha,\delta$ -Dibrom-valeriansäure und Phosphorpentachlorid (E. FISCHER, SUZUKI, B. 37, 2843). — Stechend riechendes Öl.  $K_{p_{13-15}}$ : 122–127°.

**3.4-Dibrom-pentansäure-(1),  $\beta,\gamma$ -Dibrom-n-valeriansäure**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Äthylidenpropionsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  und Brom (FITTIG, FRÄNKEL, A. 255, 31; FITTIG, MACKENZIE, A. 283, 97). — Glänzende monokline (MACKENZIE, A. 283, 102) Säulen (aus Ligroin). F: 65–65,5° (Fr., M.).

**4.4-Dibrom-pentansäure,  $\gamma,\gamma$ -Dibrom-n-valeriansäure**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Pentin-(1)-säure-(5) mittels einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure unter Kühlung (PERKIN, SIMONSEN, Soc. 91, 828). — Platten (aus Petroläther). F: 52–53°.

**4.5-Dibrom-pentansäure-(1),  $\gamma,\delta$ -Dibrom-n-valeriansäure**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Versetzen einer Lösung von Allylessigsäure in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff (FITTIG, MESSERSCHMIDT, A. 208, 100; FITTIG, MACKENZIE, A. 283, 104). — Dünne monokline (STRÖBER, A. 283, 104) Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 57–58° (Fr., Me.). Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol. — Wird von Natriumamalgam in Allylessigsäure zurückverwandelt (Fr., Me.). Gibt beim Kochen mit Wasser (Fr., Me., A. 208, 102) oder

bei der Einw. von kalter Sodalösung das Bromvalerolacton  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{HC}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}$  (s. Syst. No. 2459) (Fr., URBAN, A. 268, 61). Geht beim Erhitzen mit konz. wäbr. Ammoniak auf 100° in  $\beta'$ -Oxy- $\alpha$ -piperidon über (EMMERLING, B. 32, 2683).

**x.x-Dibrom-n-valeriansäure**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$ . B. Bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf die Säure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$  (s. Syst. No. 164), die bei der Reduktion der bei 97° bis 98° schmelzenden oder der bei 127° schmelzenden Pentachlorpentadiensäure mittels Natriumamalgams entsteht (ZINCKE, B. 28, 1647). — Prismen (aus Ligroin). F: 51–52°. Leicht löslich in Alkohol.

**2.3.4.5-Tetrabrom-pentansäure-(1),  $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetrabrom-n-valeriansäure**  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_4 = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus  $\beta$ -Vinyl-acrylsäure und Brom in Schwefelkohlenstoff (DÖBNER, B. 35, 1139). — Krystalle (aus Benzol). F: 160°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, heißem Benzol, Petroläther, Wasser. — Alkalien spalten in der Kälte Brom ab.

**5-Jod-pentansäure-(1),  $\delta$ -Jod-n-valeriansäure**  $C_5H_9O_2I = CH_3I \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen der  $\delta$ -Phenoxy-valeriansäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) auf 125–130° (CLOVES, A. 319, 364). — Prismen (aus Ligroin). F: 56–57°. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: LICHTY, A. 319, 388. Färbt sich bei 135° dunkel und zersetzt sich bei höherer Temperatur vollständig.

**4.4-Dijod-pentansäure,  $\gamma$ , $\gamma$ -Dijod-n-valeriansäure**  $C_5H_8O_2I_2 = CH_3 \cdot Cl_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Pentin-(1)-säure-(5) mittels einer bei 0° gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig unter Kühlung durch eine Kältemischung (PERKIN, SIMONSEN, Soc. 91, 829). — Nadeln (aus Petroläther). F: 90°.

**$\alpha$ -Nitro-n-valeriansäure**  $C_5H_9O_4N$ . B. Beim Erwärmen von Capron (Bd. I, S. 714) mit konz. Salpetersäure (E. SCHMIDT, B. 5, 602). — Tafeln. — A g  $C_5H_9O_4N$ .

**2. 2-Methyl-butansäure-(1), Butan- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Methyl-buttersäure, Methyl-äthyl-essigsäure**  $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

a) **Rechtsdrehende Form, rechtsdrehende oder d-Valeriansäure**  $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Bei gelindem Kochen von 10 g linksdrehendem Amylalkohol mit einer Lösung von 26 g Kaliumdichromat und 35 g konz. Schwefelsäure in 330 g Wasser (MARCKWALD, B. 37, 1045). Durch Spaltung der inaktiven Säure mittels des Brucinsalzes, vgl. die l-Säure. Das Silbersalz der d-Säure krystallisiert aus der Lösung eines Gemenges von d- und dl-Salz aus, wenn dieselbe nur so viel Wasser enthält, daß alles dl-Salz in Lösung bleiben kann (MARCKWALD, B. 32, 1093). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Convolvulin in Barytwasser löst, den Überschuß des Baryts mit Kohlensäure fällt, den Rest des Baryts durch Schwefelsäure entfernt und die schwach saure Lösung kocht (TAVERNE, R. 13, 195; HÖHNEL, C. 1897 I, 419). Beim Erwärmen der durch Spaltung von Convolvulin neben anderen Produkten entstehenden Oxyssäure  $C_{15}H_{30}O_3$  (Syst. No. 223) mit rauchender Salpetersäure auf 50° (T., R. 13, 210). Bei der Fäulnis von Casein (NEUBERG, C. 1907 II, 265; N., ROSENBERG, C. 1908 I, 514). — Flüssig. Kp: 177° (T.), 174° (M., B. 32, 1093).  $[\alpha]_D^{20}$ : +17,30° (T.), +18° (H.).  $\alpha_D$ : +8,75° (l = 5 cm) (M., B. 37, 1045). Die Drehung ist im dampfförmigen Zustande wenig verschieden von der Drehung im flüssigen Zustande; der Drehungswert ist für die in Wasser gelöste Säure größer, dagegen für die in Äthylenbromid gelöste kleiner als für die ungelöste Säure (GUYE, ASTON, C. r. 130, 585). —  $AgC_5H_9O_2$ . 100 ccm wäBr. Lösung enthalten bei 20° 0,73 g Salz (M., B. 32, 1094; vgl. T., R. 19, 110). —  $Ca(C_5H_9O_2)_2 + 5 H_2O$ . Krystalle (T., R. 13, 198).

Die im folgenden aufgeführten, durch einen Stern (\*) gekennzeichneten Derivate der d-Valeriansäure dürfen nicht als einheitliche Präparate betrachtet werden (vgl. den Artikel „Aktiver Amylalkohol“, Bd. I, S. 386, dritter Absatz).

**Methylester von TAVERNE**  $C_6H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Flüssig. Kp<sub>760</sub>: 115°; D<sub>15</sub>: 0,8931;  $[\alpha]_D^{15}$ : +16° 13' (TAVERNE, R. 19, 108).

\* **Methylester von GUYE u. CHAVANNE**  $C_6H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Kp<sub>715</sub>: 113° bis 115°; D<sub>15</sub>: 0,882;  $n_D^{20}$ : 1,3936 (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 295).  $[\alpha]_D^{20}$ : +22,03° (korrigiert auf reine d-Valeriansäure durch Umrechnung) (GUYE, Bl. [3] 25, 550).

\* **Äthylester**  $C_7H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Kp<sub>760</sub>: 131–133°; D<sub>15</sub>: 0,864;  $n_D^{20}$ : 1,3964 (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 295).  $[\alpha]_D^{20}$ : +17,59° (korrigiert auf reine d-Valeriansäure durch Umrechnung) (GUYE, Bl. [3] 25, 550).

\* **Propylester**  $C_8H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Kp<sub>760</sub>: 154–157°; D<sub>15</sub>: 0,860;  $n_D^{20}$ : 1,4033 (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 295); D<sub>15–20</sub>: 0,8653 (GUYE, GUERCHGORINE, C. r. 124, 232).  $[\alpha]_D^{20}$ : +15,29° (korrigiert auf reine d-Valeriansäure durch Umrechnung) (GUYE, Bl. [3] 25, 550).

\* **Isopropylester**  $C_8H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp<sub>777</sub>: 140–144°; D<sub>15–20</sub>: 0,8510 (GUYE, GUERCHGORINE, C. r. 134, 232).

\* **Butylester**  $C_9H_{18}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Kp<sub>760</sub>: 173–176°; D<sub>15</sub>: 0,866;  $n_D^{20}$ : 1,4090 (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 296); D<sub>15–20</sub>: 0,8643 (GUYE, GUERCHGORINE, C. r. 124, 232).  $[\alpha]_D^{20}$ : +13,87° (korrigiert auf reine d-Valeriansäure durch Umrechnung) (GUYE, Bl. [3] 25, 550).

\* **Sek.-Butylester**  $C_9H_{18}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Kp<sub>777</sub>: 164° bis 167°; D<sub>15–20</sub>: 0,8534 (GUYE, GUERCHGORINE, C. r. 134, 232).

\* **Isobutylester**  $C_9H_{18}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp<sub>715</sub>: 165–167°; D<sub>15</sub>: 0,856;  $n_D^{20}$ : 1,4059 (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 296); D<sub>15–20</sub>: 0,8565 (GUYE, GUERCHGORINE,

C. r. 124, 232).  $[\alpha]_D^{25}$ : +13,78° (korrigiert auf reine d-Valeriansäure durch Umrechnung) (GUYE, *Bl.* [3] 25, 550).

\* **Ester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $K_{p_{73,5}}$ : 186–188°;  $D_{18}^{25}$ : 0,863. Rechtsdrehend (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] 13, 462).

\* **Ester des inaktiven Methyläthylcarbincarbinols**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $K_{p_{73,4}}$ : 186–187°;  $D_{17}^{25}$ : 0,870. Rechtsdrehend (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] 13, 462).

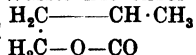
\* **Isoamylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $K_{p_{72,0}}$ : 185° bis 187°;  $D_{17}^{25}$ : 0,857. Rechtsdrehend (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] 13, 461).

**2-Methyl-butanamid-(1), d-Valeriansäureamid**  $C_5H_{11}ON = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Ammoniak und dem Methyl ester der d-Valeriansäure im geschlossenen Rohr bei 100° (TAVERNE, *R.* 19, 108). — Krystalle. F: 111°. Löslich in Wasser; leichter löslich in Alkohol und Chloroform; schwer löslich in Petroläther und Benzol.  $[\alpha]_D^{25}$ : +18° 19' (1 g in 9 g Wasser).

b) **Linksdrehende Form, linksdrehende oder l-Valeriansäure**  $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . V. In freiem und verestertem Zustande im Champacablutenöl (SCHIMMEL & Co., C. 1907 II, 1741). — B. Durch Erhitzen des sauren Brucinsalzes der Methyläthylmalonsäure auf 170° erhält man ein Produkt, aus welchem sich linksdrehende Methyläthylessigsäure (und zwar mit einem Gehalt von etwa 10% l-Form) abscheiden läßt (MARCKWALD, *B.* 37, 352, 1368; vgl. COHEN, PATTERSON, *B.* 37, 1012); erhitzt man statt auf 170° im Vakuum auf 100–120°, so wird eine Säure mit 25,8% Gehalt an l-Form erhalten (TIJMSMA Bz., *B.* 38, 2165). — *Darst.* Beim Umkrystallisieren des Brucinsalzes der inaktiven Säure scheidet sich das Salz der l-Säure zuerst aus (SCHÜTZ, MARCKWALD & Co., 53). — Erstarrt nicht bei –80°.  $K_p$ : 173–174° (SCHÜ., M.), 176–177° (SCHIMMEL & Co.).  $D_{18}^{25}$ : 0,934 (SCHÜ., M.).  $[\alpha]_D^{25}$ : –17,85° (SCHÜ., M.). Rotationspektrum: SCHÜ., M., *B.* 29, 57. — Mit Brom entsteht inaktive 2-Brom-2-methyl-butansäure-(1) (SCHÜ., M.). —  $AgC_5H_9O_2$ . Glänzende Nadeln. 100 ccm der gesättigten Lösung in Wasser enthalten bei 16° 0,684 g (M., *B.* 32, 1094). —  $Ca(C_5H_9O_2)_2 + 5H_2O$ . Krystalle. Schwerer löslich in heißem Wasser als in kaltem (SCHÜ., M.).

c) **Inaktive Form, inaktive oder dl-Methyläthylessigsäure**  $C_5H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . V. Findet sich (in freiem oder verestertem Zustande) im ätherischen Öle der Früchte von *Angelica archangelica* L. (R. MÜLLER, *B.* 14, 2476). Verestert im Öle der Wurzel von *Angelica archangelica* L. (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 29, 1813). — B. Beim Behandeln von 3-Brom-2-methyl-butansäure-(1) mit Natriumamalgam in saurer Lösung (PAGENSTECHER, A. 195, 118). Bei der Einw. von Zink und verdünnter Schwefelsäure auf die diastereoisomeren 3-Jod-2-methyl-butansäuren-(1) (E. SCHMIDT, A. 208, 256). Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf Angelicasäure (ASCHER, *B.* 2, 685) oder Tiglinsäure (E. SCHMIDT, BERENDES, A. 191, 117). Durch Oxydation des Methyläthylacetaldehyds mit Chromsäuregemisch (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 7, 56) oder in siedendem Wasser mit Silber-

oxyd (NEUSTÄDTER, *M.* 27, 899). Bei der Reduktion von Methylbutanolid



mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (FICHTER, HERBRAND, *B.* 29, 1194). Beim Erhitzen von Methyläthylmalonsäure (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 151). Der Äthylester entsteht bei der Destillation äquivalenter Mengen von Methyl-äthyl-acetessigsäureäthylester und alkoholfreiem Natriumäthylat; man verseift mit alkoholischer Kalilauge (SAUR, A. 188, 261). Der Äthylester entsteht neben Propionsäureäthylester beim Erwärmen von  $\alpha$ -Propionyl-propionsäureester mit alkoholischem Natriumäthylat und Äthyljodid auf dem Wasserbade (ISRAEL, A. 231, 219). — *Darst.* aus Methyläthylmalonsäure: AUWERS, FRITZWEILER, A. 298, 166. — Flüssigkeit, die einen der Isovaleriansäure ähnlichen, aber schwächeren Geruch besitzt (PAGENSTECHER, A. 195, 118). Erstarrt nicht bei –80° (SCHÜTZ, MARCKWALD, *B.* 29, 56).  $K_p$ : 177° (korr.) (PAGENSTECHER, A. 195, 118), 173° bis 174° (SCHÜ., M., *B.* 29, 56);  $K_{p_{72,7}}$ : 175° (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 151), 174,5–176° (SUDBOROUGH, DAVIES, *Soc.* 95, 978).  $D_{18}^{25}$ : 0,938 (SAUR, A. 188, 263);  $D_{21}^{25}$ : 0,941 (PAGENSTECHER, A. 195, 118);  $D_{20}^{25}$ : 0,938 (SCHÜTZ, MARCKWALD, *B.* 29, 56). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* 83, 1428. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 646. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,68 \times 10^{-5}$  (BILLITZER, *M.* 20, 669). — Läßt sich durch Umkrystallisieren des Brucinsalzes in d- und l-Methyläthylessigsäure zerlegen (SCHÜTZ, MARCKWALD, *B.* 29, 53; vgl. auch MARCKWALD, *B.* 32, 1092). — Bei der

Elektrolyse des Kaliumsalzes in schwach saurer Lösung entstehen das Trimethylcarbinol, dessen Methyläthyllessigsäureester, ein Octan (wahrscheinlich 3.4-Dimethylhexan) und  $\beta$ -Butylen (PETERSEN, *Z. El. Ch.* **12**, 141). Geht bei der Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung in 2-Methyl-butanol-(2)-säure-(1) über (v. MILLER, *A.* **200**, 282). Veresterungsgeschwindigkeit: SUDBOROUGH, DAVIES, *Soc.* **95**, 976.

$Cu(C_5H_9O_2)_2$ . Blaugrüner krystallinischer Niederschlag. In kaltem Wasser schwer löslich, aber leichter als in heißem (E. SCHMIDT, *A.* **208**, 259). —  $AgC_5H_9O_2$ . [Ist keine Racemverbindung (MARCKWALD, *B.* **32**, 1092).] Federförmige Krystalle aus Wasser (PAGENSTECHER, *A.* **195**, 119). 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 20° 0,94 g Salz (M., *B.* **32**, 1091). Ist in Wasser leichter löslich als das isovaleriansäure Silber (vgl. dazu CONRAD, BISCHOFF, *A.* **204**, 158). —  $Ca(C_5H_9O_2)_2$ . Scheidet sich aus konz. wäßr. Lösung beim Stehen über Schwefelsäure in wasserfreien Nadeln aus, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind (SAUR, *A.* **188**, 264). Die Löslichkeit in Wasser zeigt ein Maximum bei 35,5° (SEDLITZKY, *M.* **8**, 574). —  $Ca(C_5H_9O_2)_2 + H_2O$ . Scheidet sich aus der wäßr. Lösung bei 85–90° gallertartig aus (MILOJKOVIĆ, *M.* **14**, 705). —  $Ca(C_5H_9O_2)_2 + 3H_2O$ . Scheidet sich aus einer über Schwefelsäure stehenden im Vakuum abdunstenden Lösung bei 23–26° in Nadeln aus (MIL., *M.* **14**, 704). —  $Ca(C_5H_9O_2)_2 + 5H_2O$ . Krystallisiert aus der wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Nadeln aus (PAGENSTECHER, *A.* **195**, 119; CONRAD, BISCHOFF, *A.* **204**, 152; E. SCHMIDT, *A.* **208**, 258; vgl. MILOJKOVIĆ, *M.* **14**, 706). —  $Ba(C_5H_9O_2)_2$ . Amorph, gummiartig (SAUR, *A.* **188**, 265; E. SCHMIDT, *A.* **208**, 257). —  $Zn(C_5H_9O_2)_2$ . Wasserhaltige Nadeln. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. Wird beim Stehen über Schwefelsäure wasserfrei (E. SCHMIDT, *A.* **208**, 260).

**Äthylester**  $C_7H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Kp: 133,5° (korr.) (PAGENSTECHER, *A.* **195**, 120).  $D_{15}^{20}$ : 0,8695 (SAUR, *A.* **188**, 262).

**Ester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{10}H_{20}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . Kp: 185–187°;  $D_{20}^{20}$ : 0,862 (GUYE, GAUTIER, *Bl.* [3] **13**, 462).  $[\alpha]_D^{16}$ : +3,51° (korrigiert auf optisch reinen Amylalkohol durch Umrechnung) (GUYE, *Bl.* [3] **25**, 549).

**Ester des inaktiven Methyläthylcarbincarbinols**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von Natrium auf Methyläthylacetaldehyd (NEUSTÄDTER, *M.* **27**, 919). — Flüssig.  $Kp_{741}$ : 183–184°;  $Kp_{11}$ : 70–72°.

**Mono-[methyläthyllessigsäure]-ester des 2.5-Dimethyl-5-methylol-heptanols-(4) (?)**  $C_{15}H_{30}O_3 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{20} \cdot OH$  (?). Über eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, vgl. Bd. I, S. 496, Z. 1 v. o.

**Mono-[methyläthyllessigsäure]-ester des 3.5-Dimethyl-3-methylol-heptanols-(4)**  $C_{15}H_{30}O_3 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von Natrium oder von heißer Natriumalkohollösung auf Methyläthylacetaldehyd (NEUSTÄDTER, *M.* **27**, 912, 922). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{741}$ : 272–274°;  $Kp_{11}$ : 162° bis 165°.

**2-Methyl-butanoylchlorid-(1), Methyläthyllessigsäurechlorid, Methyläthylacetylchlorid**  $C_5H_9OCl = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$ . Kp: 115–116° (RUPE, *A.* **369**, 338).

**2-Methyl-butanamid-(1), Methyläthyllessigsäureamid**  $C_5H_{11}ON = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Methyläthyllessigsäurechlorid und konz. wäßr. Ammoniak (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* **25**, 1097; vgl. ASCHAN, *B.* **31**, 2344). — Krystalle (aus Äther). F: 112° (korr.).  $Kp_{745}$ : 230° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Äther.

**2-Methyl-butannitril-(1), Methyläthyllessigsäurenitril, Methyläthylacetonitril**  $C_5H_9N = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Man löst ( $\frac{1}{2}$  At.-Gew.) Natrium in einer Lösung von Propionitril in Äther und trägt dann Äthyljodid ein (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] **1**, 172). Beim Erhitzen von Methyläthylacetaldoxim mit Essigsäureanhydrid (NEUSTÄDTER, *M.* **27**, 929). — Flüssig. Kp: 125° (H., B.). Spez. Gew.: 0,8061 bei 0° (H., B.).

**2-Chlor-2-methyl-butansäure-(1),  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -methyl-buttersäure, Methyläthylchloroessigsäure**  $C_5H_9O_2Cl = C_2H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des entsprechenden Nitrils mit konz. Salzsäure (SERVAIS, *R.* **20**, 58). — Ölige Flüssigkeit.  $Kp_{36}$ : 123–124°;  $Kp_{744}$ : 200–205° (teilweise Zers.).  $D_{10}^{20}$ : 1,101. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und Äther.  $n_D^{11}$ : 1,45077.

**Äthylester**  $C_7H_{12}O_2Cl = C_2H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei gleichzeitiger Einw. von Äthylalkohol und HCl auf das entsprechende Nitril (SERVAIS, *R.* **20**, 60). — Ölige Flüssigkeit von Pfefferminzgeruch.  $Kp_{747}$ : 175°.  $D_{14}^{20}$ : 1,069. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und Äther.  $n_D^{11}$ : 1,43683.

**Chlorid**  $C_5H_8OCl_2 = C_2H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot COCl$ . Flüssig.  $Kp_{740}$ : 143–144°;  $D^{14}$ : 1,187 (SERVAIS, R. 20, 59).

**Nitril**  $C_5H_7NCl = C_2H_5 \cdot CCl(CH_3) \cdot CN$ . B. Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf 2-Methyl-butanol-(2)-nitril-(1)  $C_2H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CN$  (SERVAIS, C. 1901 I, 93; R. 20, 56). — Stark riechende Flüssigkeit.  $Kp_{32}$ : 55–60°.  $D^{15}$ : 0,8969. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in konz. Salzsäure. Zersetzt sich bei der Destillation unter 762 mm Druck zwischen 120° und 135° größtenteils in HCl und das ungesättigte Nitril  $C_4H_7 \cdot CN$ .

**2-Brom-2-methyl-butansäure-(1),  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -methyl-buttersäure, Methyläthylbromessigsäure**  $C_5H_9O_2Br = C_2H_5 \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. SCHÜTZ, MARCKWALD, B. 29, 58. B. Beim Erhitzen von Methyläthylessigsäure mit Brom im geschlossenen Rohr auf 150–160° (BÖCKING, A. 204, 23). — Gelbes, unangenehm riechendes Öl. Mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar (B.). Zerfällt bei der Destillation unter Bildung von HBr (B.).

**Methylester**  $C_5H_{11}O_2Br = C_2H_5 \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Methyläthylessigsäure durch Bromierung nach dem HELL-VOLHARD-ZELINSKY'schen Verfahren und Zersetzung des entstandenen bromierten Säurebromids mit Methylalkohol (AUWERS, FRITZWEILER, A. 298, 167). — Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 65–66°;  $Kp$ : 168–170° (ohne Zers.).

**Äthylester**  $C_7H_{13}O_2Br = C_2H_5 \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Methyläthylbromessigsäure und absolutem Alkohol mittels HCl (BÖCKING, A. 204, 23). Man behandelt die Methyläthylessigsäure bei 60° mit Phosphortrichlorid, läßt bei etwas erhöhter Temperatur Brom in geringem Überschuß eintropfen und trägt das Reaktionsprodukt schließlich in absoluten Alkohol ein (BLAISE, MARCILLY, Bl. [3] 31, 319). — Angenehm riechendes Öl.  $Kp$ : 185° (Bö.);  $Kp_{16}$ : 75° (BL., M.).  $D^{14}$ : 1,2275 (Bö.). — Gibt beim Kochen mit Sodalösung Natriumbromid und  $\alpha$ -oxy-methyläthylessigsaures Natrium (Bö.).

**3-Brom-2-methyl-butansäure-(1), Methyl-[ $\alpha$ -brom-äthyl]-essigsäure, Tiglinsäurehydrobromid**  $C_5H_9O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus Tiglinsäure oder Angelicasäure mit einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure in der Kälte (FITTIG, PAGENSTECHER, A. 195, 109, 111; WISLICIENUS, A. 313, 232). — Monokline (BÜCKING, SCHIMPER, A. 195, 110) Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 66–66,5° (P.). Unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Schwefelkohlenstoff (P.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser hauptsächlich in HBr und Tiglinsäure und zum kleineren Teile in  $CO_2$ , HBr und  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$  (P.). Sodalösung bewirkt in der Kälte Spaltung in  $CO_2$ , HBr und  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ ; dabei wird nur wenig Tiglinsäure gebildet (P.). Wird von Natriumamalgam zu Methyläthylessigsäure reduziert; daneben entsteht wenig einer Säure  $C_{10}H_{18}O_4$  (s. Syst. No. 178) (P.).

**4-Brom-2-methyl-butansäure-(1), Methyl-[ $\beta$ -brom-äthyl]-essigsäure**  $C_5H_9O_2Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Bei 24-stündigem Stehen von  $\alpha$ -Methyl-butyrolacton mit gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure (BENTLEY, HAWORTH, PERKIN, Soc. 69, 174). — Braunes unbeständiges Öl.

**2-[Brommethyl]-butansäure-(1),  $\alpha$ -[Brommethyl]-buttersäure, [Brommethyl]-äthyl-essigsäure**  $C_5H_9O_2Br = C_2H_5 \cdot CH(CH_2Br) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Äthyl-acrylsäure und rauchender, 82%iger Bromwasserstoffsäure (BLAISE, LUTTRINGER, Bl. [3] 33, 766). — Flüssig. Erstarrt nicht bis –40°.  $Kp_{15}$ : 128–129°.

**Äthylester**  $C_7H_{13}O_2Br = C_2H_5 \cdot CH(CH_2Br) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der entsprechenden Säure und absolutem Alkohol mittels konz. Schwefelsäure (BLAISE, LUTTRINGER, Bl. [3] 33, 766). —  $Kp_{30}$ : 94–95°.

**2,3-Dibrom-2-methyl-butansäure-(1),  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\alpha$ -methyl-buttersäure, Methyl-[ $\alpha$ -brom-äthyl]-bromessigsäure**  $C_5H_8O_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ .

a) Schwerlösliche Form, Tiglinsäuredibromid  $C_5H_8O_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus Tiglinsäure in Schwefelkohlenstoff mit Brom (PAGENSTECHER, A. 195, 122; WISLICIENUS, PÜCKERT, A. 250, 244; W., A. 272, 12); man übergießt das rohe flüssige Produkt mit 5–10 Tln. Wasser, läßt 1 Tag bei 0° im geschlossenen Zylinder stehen und entfernt (durch Umkehren des Zylinders) die flüssigen Anteile (FITTIG, A. 259, 12 Anm.); zur Krystallisation eignet sich Petroläther vom Siedepunkt 60–70° (W., A. 272, 16). Aus überschüssiger Angelicasäure und Brom entsteht, besonders an der Sonne, wesentlich Tiglinsäuredibromid (W., A. 272, 55, 61; vgl. auch JAFFÉ, A. 135, 293; FITTIG, A. 259, 39 Anm.; PADOA, R. A. L. [5] 18 II, 391). — Triklone (BÜCKING, SCHIMPER, A. 195, 123; BÜCKING, A. 259, 16; FOCK, A. 272, 46) Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 86–86,5° (PAG., A. 195, 124), 87,5–88° (W., A. 272, 21). Bleibt beim Übergießen mit wenig Wasser fest (F., A. 259, 12; W., A. 272, 24). 1 Tl. löst sich bei 3° in 2,21 Tln. und bei 15,5° in 1,43 Tln. Schwefelkohlenstoff; bei 14,5° in 1,37 Tln. und bei 21,5° in 1,15 Tln. Benzol; bei 8° in 16,50 Tln. und bei 20° in 8,33 Tln. Pentan; bei 16,5° in 104,7 Tln. und bei 22,5° in 94,8 Tln. Wasser

(W., A. 272, 29). — Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Tiglinsäure (DEMARÇAY, C. r. 80, 1400). Auch bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäbr. Lösung oder mit Zink und verdünnter Schwefelsäure entsteht Tiglinsäure (E. SCHMIDT, A. 208, 253). Beim Kochen mit Wasser entsteht neben niedrigsiedendem  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ , $\beta$ -dimethyl-äthylen (Bd. I, S. 206) Tiglinsäure (PAG., A. 195, 125). Auch beim Erhitzen mit Sodalösung oder wäbr. Alkali entsteht niedrigsiedendes  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ , $\beta$ -dimethyl-äthylen (W., PÜ., A. 250, 246). Durch Einw. überschüssiger 25%iger alkoholischer Kalilauge auf Tiglinsäuredibromid bei gewöhnlicher Temperatur und schließlich bei 50–60° bildet sich  $\beta$ -Brom-angelicasäure (W., HENZE, A. 313, 245). Durch Silbernitratlösung wird schon in der Kälte in verdünnter alkoholischer Lösung fast alles Brom als Silberbromid gefällt (SCH., B. 12, 255; A. 208, 253). —  $KC_5H_7O_2Br_2$ . Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser; unlöslich in Äther. Zersetzt sich in wäbr. Lösung sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur (JAFFE, A. 135, 296).

b) Leichtlösliche Form, Angelicasäuredibromid  $C_5H_7O_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr (CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Man tröpfelt bei Lichtabschluß und unter Eiskühlung eine Lösung von 1 Tl. Angelicasäure in 5 Tln. Schwefelkohlenstoff in 1½ Mol.-Gew. Brom, gelöst in dem 3-fachen Gewicht Schwefelkohlenstoff (J. WISLICENUS, A. 272, 13); man läßt 1 Tag stehen, verdunstet dann im trocknen Luftstrom und kristallisiert den Rückstand aus Petroläther vom Siedepunkt 33–39° um (W., A. 272, 19). Versetzt man überschüssige Tiglinsäure, in Schwefelkohlenstoff gelöst, an der Sonne (oder in der Wärme) mit Brom, so entsteht neben Tiglinsäuredibromid eine kleine Menge Angelicasäuredibromid (W., A. 272, 64). — Triklone (Fock, A. 272, 47) Krystalle (aus Petroläther). F: 86,5–87° (W., A. 272, 21). Zerfließt in Berührung mit Wasser zu einem Öl (Unterschied von Tiglinsäuredibromid) (W., A. 272, 24). 1 Tl. löst sich bei 3° in 0,32 Tln. und bei 15,5° in 0,21 Tln. Schwefelkohlenstoff; bei 14,5° in 0,23 Tln. und bei 21,5° in 0,18 Tln. Benzol; bei 8° in 2,84 Tln. und bei 20° in 0,72 Tln. Pentan; bei 17° in 40,3 Tln. und bei 22,5° in 36,6 Tln. Wasser (W., A. 272, 29). Beim Kochen mit Sodalösung entsteht hochsiedendes  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ , $\beta$ -dimethyl-äthylen (Bd. I, S. 205) (W., PÜCKERT, A. 250, 247; W., HENZE, A. 313, 217, 246). Geht durch Einw. überschüssiger, 25%iger, alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur und schließlich bei 50–60° in  $\beta$ -Brom-tiglinsäure über (W., H., A. 313, 245).

2.2<sup>1</sup>-Dibrom-2-methyl-butansäure-(1),  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -[brommethyl]-buttersäure, [Brommethyl]-äthyl-brom-essigsäure  $C_5H_9O_2Br_2 = C_5H_8 \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Äthyl-acrylsäure und Brom in Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur (FAWORSKI, J. pr. [2] 51, 541; BLAISE, LUTTRINGER, Bl. [3] 33, 765). — Krystalle (aus Petroläther). F: 73°.

3-Jod-2-methyl-butansäure-(1), Methyl-[ $\alpha$ -jod-äthyl]-essigsäure  $C_5H_9O_2I = CH_3 \cdot CHI \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

a) Hochschmelzende Form, Tiglinsäurehydrojodid, „Hydrojodtiglinsäure“  $C_5H_9O_2I = CH_3 \cdot CHI \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus Tiglinsäure und bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure in der Kälte (SCHMIDT, BERENDES, A. 191, 115; SCH., A. 208, 254). — Darst. Man löst Tiglinsäure in möglichst wenig Chloroform, läßt mit dem 1½–2-fachen Volumen der berechneten Menge einer Lösung von Jodwasserstoff in Chloroform 7 Tage lang kühl stehen und dunstet dann das Lösungsmittel und den Überschuß des Jodwasserstoffes im trocknen Luftstrom ab (WISLICENUS, TALBOT, HENZE, A. 313, 233). — Blättrige Krystalle (aus Petroläther). F: 86,5 (SCH., B.), 86,5–87° (W., T., H.). 100 Tle. Petroläther lösen bei 20,5° 2,9 Tle., bei 22° 3,1 Tle. und bei 24° 4 Tle. Tiglinsäurehydrojodid (W., T., H.). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,64 Tle. und bei 20,5° 0,65 Tle. Tiglinsäurehydrojodid (W., T., H.). — Gibt in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure Methyl-äthyllessigsäure (SCH., A. 208, 256). Zersetzt sich teilweise beim Kochen mit Wasser (SCH., A. 208, 255). Liefert beim Erwärmen mit Sodalösung  $\alpha$ , $\beta$ -Dimethyläthylen vom Siedepunkt +1,5° (s. Bd. I, S. 205) (W., T., H., A. 313, 239). Verliert beim Übergießen mit Silbernitratlösung alles Jod als Silberjodid; gleichzeitig werden Tiglinsäure und  $CO_2$  gebildet (SCH., A. 208, 265).

b) Niedrigschmelzende Form, Angelicasäurehydrojodid, „Hydrojodangelicasäure“  $C_5H_9O_2I = CH_3 \cdot CHI \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. und Darst. Man löst Angelicasäure in möglichst wenig Chloroform, versetzt mit dem 1½–2-fachen Volumen der berechneten Menge einer Lösung von Jodwasserstoff in Chloroform und entfernt nach mehrtägigem Stehen in kühlem Orte das Lösungsmittel und den Überschuß des Jodwasserstoffes durch einen trocknen Luftstrom (WISLICENUS, TALBOT, HENZE, A. 313, 233). — Prismatische Krystalle (aus Petroläther). F: 59,5–60,5°. 100 Tle. Petroläther lösen bei 20,5° 16,8 Tle., bei 22° 21,1 Tle. und bei 24° 22,4 Tle. Angelicasäurehydrojodid. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 1,49 Tle. und bei 20,5° 1,55 Tle. Angelicasäurehydrojodid (W., T., H.). — Geht bei längerem Kochen der Lösung in Petroläther teilweise in Tiglinsäurehydrojodid über (W., T., H.). Beim Erwärmen mit Sodalösung entsteht  $\alpha$ , $\beta$ -Dimethyl-äthylen vom Siedepunkt +2,5° (s.

Bd. I, S. 205) (W., T., H.). Verhält sich gegen naszierenden Wasserstoff und gegen Silberlösung wie Tiglinsäurehydrojodid (SCHMIDT, A. 208, 265).

**2<sup>1</sup>-Jod-2-methyl-butansäure-(1),  $\alpha$ -[Jodmethyl]-buttersäure, [Jodmethyl]-äthyl-essigsäure**  $C_5H_9O_2I = C_2H_5 \cdot CH(CH_2I) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Äthyl-acrylsäure und Jodwasserstoff (D: 1,96) (BLAISE, LUTTRINGER, Bl. [3] 33, 767). — Krystalle (aus Petroläther). F: 28°.

**3 2-Methyl-butansäure-(4),  $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Methyln-buttersäure, Isopropylessigsäure, Isobutylameisensäure. Isovaleriansäure**  $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

#### Vorkommen, Bildung, Darstellung.

V. In freiem und verestertem Zustande im ätherischen Lorbeerblätteröl (THOMS, MOLLE, Ar. 242, 163). In verestertem Zustande im ätherischen Öl von Pittosporum undulatum Vent. (POWER, TUTIN, Soc. 89, 1091). Als Ester im ätherischen Senegawurzelöl (REUTER, Ar. 227, 313). Im Holz von Goupia tomentosa (DUNSTAN, HENRY, Soc. 73, 226). Im Niaouliöl (BERTRAND, Bl. [3] 9, 433). In Form von Estern im Liebstocköl (aus trocknen Wurzeln von Levisticum officinale) (BRAUN, Ar. 235, 10). In freiem und verestertem Zustande im amerikanischen Pfefferminzöl (POWER, KLEBER, Ar. 232, 643, 651). In den Beeren und der Rinde von Viburnum opulus (CHEVREUL; vgl. MORO, A. 55, 330). In der Wurzel von Valeriana officinalis (GROTE, Berzelius' Jahresber. 11, 225; TROMMSDORFF, A. 4, 229). Im freien und veresterten Zustande im Kessowurzelöl (BERTRAM, GILDEMEISTER, Ar. 228, 484, 486). Im freien Zustande im mexikanischen Baldrianöl (SCHIMMEL & Co.; vgl. GILDEMEISTER, Die ätherischen Öle, Bd. I [Leipzig 1910], S. 518). Im Wermutöl (SCHIMMEL & Co., C. 1897 I, 992). — Eine Säure  $C_5H_{10}O_2$  („Phocensäure“) isolierte CHEVREUL (s. dessen Recherches sur les corps gras [Paris 1823], S. 99) bei der Verseifung des Trans von Delphinus globiceps und von Delphinus phocoena; vielleicht war diese Säure Isovaleriansäure.

B. Isovaleriansäure entsteht beim Erhitzen von Gärungsamylalkohol mit einem Gemisch von festem Kaliumhydroxyd und Kalk an der Luft (DUMAS, STAS, A. 35, 143). Bei längerem Kochen von Gärungsamylalkohol mit Natriumisoamylat (GUERBET, C. r. 128, 512). Das Natriumsalz entsteht neben Formiat beim Erhitzen von Natriumisoamylat (aus Gärungsamylalkohol) im Luftstrom auf 140° (v. HEMMELMAYR, M. 12, 158); diese Bildung des isovaleriansäuren Salzes erfolgt bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Selbsterwärmung (NEF, A. 318, 179). Bei der Oxydation von Gärungsamylalkohol bezw. von synthetischem Isoamylalkohol, und zwar durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure (LAWROSS, JAZUKOWITSCH, J. 1864, 337; ERLÉNMEYER, HELL, A. 160, 278; PIERRE, PUCHOT, A. ch. [4] 29, 231), durch Kaliumpermanganat unter Kühlung (DUCLAU, C. r. 105, 171), durch alkalische Kaliumpermanganat-Lösung (FOURNIER, C. r. 144, 333; Bl. [4] 5, 924). In sehr geringer Menge bei der Einw. von Kohlendioxyd auf Isobutylbromid und Natrium in Äther (SCHORIGIN, B. 41, 2717). Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf Isobutylmagnesiumchlorid (FOURNIER, Bl. [4] 5, 924). Das Nitril entsteht beim Erhitzen von Isobutyljodid mit Kaliumcyanid in wäbr.-alkoholischer Lösung unter Druck auf 100°; man versift das Nitril durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge (ERLÉNMEYER, HELL, A. 160, 266; E. SCHMIDT, SACHTLEBEN, A. 193, 92). Der Äthylester wurde erhalten durch Einw. von Isopropyljodid auf Natriumacetessigester und nachfolgende Destillation des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure (FRANKLAND, DUPPA, A. 145, 84). Isovaleriansäure entsteht durch Erhitzen von Isopropylmalonsäure auf 180° (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 151). Durch Erhitzen von  $\beta$ -Isopropyl- $\alpha$ -isobutyl-trimethylenglykol oder von Isovaleraldol mit Kalikalk auf 300° (NEF, A. 318, 166). Aus Leucin beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd (LIEBIG, A. 57, 128), bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure (LIEBIG, A. 70, 313), mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (NEUBAUER, A. 106, 60) oder mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von  $FeSO_4$  (DAKIN, C. 1906 I, 822; 1908 I, 1164). Bei der Oxydation von Casein, Fibrin, Albumin aus Blut und von Leim durch Braunstein und Schwefelsäure oder durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure (GUCKELBERGER, A. 64, 39; vgl. SCHLIEFER, A. 59, 7). Beim Faulen von Eiweißstoffen (Casein); findet sich daher im Käse (ILJENKO, A. 63, 269; vgl. ILJENKO, LASKOWSKI, A. 55, 80). Bei der Destillation des Fichtenharzes, neben anderen Produkten (RENARD, A. ch. [6] 1, 253).

**Darst.** von Isovaleriansäure aus Baldrianwurzel (Ac. valerianicum e radice): Die Wurzel wird mit Wasser unter Zusatz von etwas Phosphorsäure destilliert. Es geht eine wäbr. Säure samt einem darauf schwimmenden Öl (Baldrianöl) über. Durch Soda wird die Säure ausgezogen, die Lösung des Natriumsalzes wird verdunstet und der Rückstand mit starker Schwefelsäure destilliert. — Darstellung aus Gärungsamylalkohol: LAWROSS, JAZUKOWITSCH, J. 1864, 337; ERLÉNMEYER, HELL, A. 160, 278; PIERRE, PUCHOT, A. ch. [4] 29, 229.

*Physikalische Eigenschaften.*

Die Angaben über die physikalischen Eigenschaften beziehen sich, falls nichts anderes bemerkt ist, auf Isovaleriansäurepräparate, die Methyläthyllessigsäure enthalten haben können (vgl. KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 13, 47).

Nach Baldrian und faulem Käse riechende Flüssigkeit. Erstarrt in einem Gemisch von festem Kohlendioxyd und Äther.  $F: -51^\circ$  (MASSOL, *Bl.* [3] 13, 759). —  $Kp_{721,8}: 171,5^\circ$  (ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 280);  $Kp_{724}: 174,1^\circ$  (BALBIANO, *J.* 1876, 348). Siedepunkte von synthetisch gewonnener Isovaleriansäure:  $Kp_{722,5}: 171-172^\circ$  (ERL., H., *A.* 160, 269);  $Kp_{764,8}: 175^\circ$  (E. SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 92);  $Kp_{767}: 174^\circ$  (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 151). Dampfdruck (der gewöhnlichen Isovaleriansäure) bei verschiedenen Temperaturen: RICHARDSON, *Soc.* 49, 767; LANDOLT, *Ph. Ch.* 11, 642; KAHLBAUM, *B.* 16, 2480; *Ph. Ch.* 13, 47. —  $D_4^0: 0,9467$  (ERL., H., *A.* 160, 280). Spezifisches Gewicht von synthetisch gewonnener Isovaleriansäure:  $D_4^0: 0,9471$ ;  $D_{19,7}^{19,7}: 0,9307$  (ERL., H., *A.* 160, 269);  $D_{17,4}^{17,4}: 0,93087$  (E. SCH., SA., *A.* 193, 94).

Isovaleriansäure löst sich in 23,6 Tln. Wasser bei  $20^\circ$  und wird aus dieser Lösung durch leicht lösliche Salze ( $CaCl_2$ ) ausgeschieden (übernommen aus 3., Aufl. dieses Handbuchs, Bd. I, S. 427). Dichte und Oberflächenspannung wäbr. Lösungen: DRUCKER, *Ph. Ch.* 52, 650, 652; v. SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 64, 385. Viscosität wäbr. Lösungen: I. TRAUBE, *B.* 19, 886. Lösungswärme: GAL, WERNER, *Bl.* [2] 46, 801. — Verteilung zwischen Wasser und Benzol: KEANE, NARRACOTT, *C.* 1909 II, 2135. — Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* 83, 1428.

Oberflächenspannung und Kompressibilität: RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10.

Verdampfungswärme: BROWN, *Soc.* 83, 992. Spezifische Wärme: R. SCHIFF, *A.* 234, 323. Kritische Temperatur: BROWN, *Soc.* 89, 313.

Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 575. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1118. — Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 309. Elektrisches Leitvermögen von Isovaleriansäure und isovaleriansauren Salzen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 100, 103, 104; 3, 175; WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 533. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $1,67 \times 10^{-5}$  (FRANKE, *Ph. Ch.* 16, 484),  $1,79 \times 10^{-5}$  (DRUCKER, *Ph. Ch.* 52, 643), für synthetische Säure:  $1,73 \times 10^{-5}$  (BILLITZER, *M.* 20, 669). Elektrisches Leitvermögen in verflüssigtem Bromwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* 29, 1421. — Elektrocappillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 330. — Neutralisationswärme: GAL, WERNER, *Bl.* [2] 46, 801. — Grad der Farbveränderung von Methylorangefärbung als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* 57, 156.

*Chemisches Verhalten.*

Isovaleriansäure bildet beim Überleiten über Zinkstaub bei  $250^\circ$  Wasserstoff und Isovaleraldehyd, bei  $320^\circ$  Kohlendioxyd und Diisobutylketon. Diisobutylketon entsteht ferner beim Überleiten über fein verteiltes Cadmium bei  $270-280^\circ$ , über gefälltes und getrocknetes Zinkoxyd oder Cadmiumoxyd bei  $400^\circ$  bzw.  $370^\circ$  (MAILHE, *Ch. Z.* 33, 243, 253; *Bl.* [4] 5, 619; vgl. SENDERENS, *C. r.* 149, 214; *Bl.* [4] 5, 912), beim Überleiten über Thorerde  $ThO_2$  bei  $420^\circ$ ; ähnlich wirken auch  $UO_3$  und  $U_3O_8$ , während andere Metalloxyde weniger gute Katalysatoren sind (SENDERENS, *C. r.* 149, 213; *Bl.* [4] 5, 906, 917). Beim Überleiten über erhitztes Calciumcarbid entsteht Diisobutylketon neben geringen Mengen Isovaleraldehyd (HÄHN, *B.* 39, 1704; *Ar.* 244, 238). Das Calciumsalz liefert bei der Destillation ein Gasgemisch, das Butylen, besonders Isobutyl, etwas Propylen, wenig Äthylen, Äthan, Methan, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasserstoff enthält, und flüssige Produkte, die aus Isovaleraldehyd, Methylisobutylketon, einem Keton  $C_7H_{14}O$ , Diisobutylketon, einem diesem isomeren Keton und höheren Ketonen bestehen (DILTNEY, *B.* 34, 2115).

Bei der elektrolytischen Oxydation des Kaliumsalzes in konz. wäbr. Lösung entstehen  $CO_2$ , Diisobutyl, Isobutyl und etwas Isobutylisovalerianat (?) (KOLBE, *A.* 69, 259). Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes erhielt PETERSEN (*Ph. Ch.* 33, 295) Diisobutyl, Trimethylcarbinol und dessen Isovaleriansäureester, sowie etwas Isobutylalkohol und dessen Isovaleriansäureester, Isobutylaldehyd, Isobutyl und  $\beta$ -Butylen. Isovaleriansäure wird von Chromsäuregemisch zu Kohlensäure und Essigsäure oxydiert (ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 294). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 2-Oxy-2-methyl-butansäure-(4) (v. MILLER, *A.* 200, 274). Liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-bernsteinsäure,  $\beta$ -Nitro-isovaleriansäure und 2,2-Dinitro-propan (BREDT, *B.* 14, 1782; 15, 2318; vgl. DESSAIGNES, *A.* 79, 374); wendet man eine aus Gärungsamylalkohol dargestellte Isovaleriansäure an, so entsteht daneben auch etwas 2,2-Dinitro-butan (BREDT, *B.* 15, 2323). Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd: DAKIN, *C.* 1908 I, 1259.

Isovaleriansäure gibt mit Chlor bei 90° im Sonnenlicht  $\beta$ -Chlor-isovaleriansäure (MONTE-MARTINI, *G.* 27 II, 368). — Spaltet beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure von 155° an Kohlenoxyd ab (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* 41, 1670). — Verhalten gegen  $\text{NaHSO}_3$ : LOIR, *Bl.* [2] 32, 166.

Veresterungsgeschwindigkeit: SUDBOROUGH, DAVIES, *Soc.* 95, 976. Über die Einw. von Kohlenoxyd auf Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholaten vgl.: GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 304; GEUTHER, LOOSS, *A.* 202, 321.

Isovaleriansäure verhält sich gegen Hefen wie die *n*-Valeriansäure (s. S. 300), vermag in 0,2- und 0,5%iger Lösung Bakterien als Kohlenstoffnahrung zu dienen (BOKORNY, *C.* 1897 I, 327).

#### Analytisches.

Quantitative Trennung von Essigsäure und Isovaleriansäure: CHAPMAN, *C.* 1899 I, 1298.

#### Salze der Isovaleriansäure.

Die Salze der Isovaleriansäure sind frisch dargestellt geruchlos, nehmen jedoch beim Aufbewahren, besonders beim Liegen an der Luft, den Geruch der Isovaleriansäure an. Sie fühlen sich fettig an; ihre wäßr. Lösungen reagieren meist schwach sauer. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser sehr leicht löslich, diejenigen der Schwermetalle schwieriger; diese sind im allgemeinen in der Kälte löslicher als in der Wärme. Durch längeres Erhitzen ihrer Lösungen auf 100° werden die Schwermetallsalze in freie Säure und basisches Salz gespalten (E. SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 95).

$\text{NH}_4\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2 + 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ . B. Bei der Destillation von neutralem isovaleriansaurem Ammonium unter vermindertem Druck (REIK, *M.* 23, 1053). Findet in der Medizin Verwendung (LESCOEUR, *Bl.* [2] 27, 104).

$\text{NaC}_5\text{H}_9\text{O}_2 + 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Krystalle (LESCOEUR, *Bl.* [2] 27, 104). — Neutrales Natriumsalz. Löslichkeit in siedendem Aceton: 1,8% (HOLZMANN, *Ar.* 236, 433). —  $\text{KC}_5\text{H}_9\text{O}_2 + 2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Krystalle (LESCOEUR, *Bl.* [2] 27, 104). —  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$ . Dunkelgrüne würfelförmige Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser (E. SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 99). —  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Monokline (SCHABUS, *J.* 1854, 442) Krystalle (ALTH, *A.* 91, 176). —  $\text{AgC}_5\text{H}_9\text{O}_2$ . Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 21° 0,185 Tle. (ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 270), bei 20° 0,192 Tle. (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 155). Löslichkeit in Wasser bei 0,2–75,2°: SEDLITZKY, *M.* 8, 565.

$\text{OBe}_4(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_6$ . Flüssig.  $\text{Kp}_{10}$ : 254°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. Wird durch siedendes Wasser zersetzt (LACOMBE, *C. r.* 134, 772). —  $\text{MgI}_2 + 6\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ . B. Aus Isovaleriansäure und dem Diätherat  $\text{MgI}_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (MENSCHUTKIN, *C.* 1906 II, 1482; 1907 I, 1733). Flüssig. —  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (E. SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 96). Das Salz krystallisiert aus kalter Lösung mit 3 Mol Wasser, aus heißer Lösung mit 1 Mol Wasser (LUMSDEN, *Soc.* 81, 360). Löslichkeit in Wasser bei 0–100°: LUMSDEN, *Soc.* 81, 360. —  $\text{Sr}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$ . Blätter (STALMANN, *A.* 147, 131). —  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$ . Prismen oder Blätter. 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 96,1 Tle. Salz (ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 271). 100 Tle. der Lösung in absolutem Alkohol enthalten bei 19,5° 3,3 Tle. Salz (ERL., H., *A.* 160, 282 Anm.). —  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blätter (E. SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 98). —  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 2\text{NH}_3$  (LUTSCHAK, *B.* 5, 30).

$\text{HO} \cdot \text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Weiß. Amorph. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (CROOKES, *C.* 1906 II, 385; 1909 I, 1145; *Z. a. Ch.* 61, 366). —  $\text{Ce}_2(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser (MORGAN, CAHEN, *C.* 1907 I, 1790).

Über Wismutsalze vgl.: WITTESTEIN, *J.* 1847/48, 558; SCHACHT, *J.* 1873, 572.

$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blätter (E. SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 97). — Über Eisenoxydsalze vgl.: WITTESTEIN, RIECKHER, *J.* 1847/48, 557; LUDWIG, *J.* 1861, 433.

#### Funktionelle Derivate der Isovaleriansäure.

**Methylester, Methylisovalerianat**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus (synthetischer) Isovaleriansäure und Methylalkohol mittels  $\text{HCl}$  (E. SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 101). Durch Schütteln einer wäßr., schwach alkalischen Lösung von isovaleriansaurem Kalium mit 2 Mol.-Gew. Dimethylsulfat (WERNER, SEYBOLD, *B.* 37, 3659). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{760}$ : 116,7° (SCHUMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 12, 42).  $\text{Kp}_{760,1}$ : 115,5–116° (R. SCHIFF, *A.* 220, 334);  $\text{Kp}_{760,2}$ : 116–117° (aus synthetischer Isovaleriansäure) (E. SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 101). Dampfdruck bei 20°: 14,15 mm (RICHARDS, MATHEWS, *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10).  $\text{D}_4^{20}$ : 0,900650 (ELSÄSSER, *A.* 218, 314);  $\text{D}_4^{25}$ : 0,8808 (RI., MA., *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10);  $\text{D}_4^{15}$ : 0,7803 (R. SCHIFF, *A.* 220, 334);  $\text{D}_4^{17}$ : 0,885465 (aus synthetischer Isovaleriansäure) (E. SCHM., SA.). Ausdehnung: ELSÄSSER, *A.* 218, 314. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, *A.* 223, 83. Oberflächenspannung und Kompressibilität: RI., MA., *Ph. Ch.* 61, 452; *Am. Soc.* 30, 10.

Verdampfungswärme: R. SCHIFF, A. 234, 343; BROWN, Soc. 83, 993. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 160.

**Äthylester, Äthylisovalerianat**  $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Isopropyljodid auf Natriumacetessigester und nachfolgende Destillation des Reaktionsproduktes mit Schwefelsäure (FRANKLAND, DUPPA, A. 145, 84). Durch Hydrierung von Dimethylacrylsäureäthylester bei 180° in Gegenwart von Nickel, das durch Reduktion von Nickeloxyd bei 280° gewonnen worden ist (DARZENS, C. r. 144, 329). — Darst. Durch Erwärmen von Isovaleriansäure mit Äthylalkohol unter Zusatz von entwässertem Kupfersulfat und kleinen Mengen konz. Schwefelsäure (BOGOJAWLENSKY, NARBUTT, B. 38, 3348). —  $Kp_{760}$ : 134,3° (SCHUMANN, Ann. d. Physik [N. F.] 12, 42);  $Kp_{758,4}$ : 133–134° (R. SCHIFF, A. 220, 334);  $Kp_{758,4}$ : 134–135° (aus synthetischer Isovaleriansäure) (FRANKLAND, DUPPA, A. 145, 85; E. SCHMIDT, SACHTLEBEN, A. 193, 102).  $D_4^{20}$ : 0,88514 (ELSÄSSER, A. 218, 319);  $D_4^{20}$ : 0,7498 (R. SCHIFF, A. 220, 334).  $D_4^{20}$ : 0,8882;  $D_4^{18}$ : 0,8717 (aus synthetischer Isovaleriansäure) (FRANKLAND, DUPPA, A. 145, 85). Ausdehnung: ELSÄSSER, A. 218, 319. Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, A. 223, 83. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, A. 234, 343; BROWN, Soc. 83, 994. Kritische Temperatur: BROWN, Soc. 89, 313. Magnetische Rotation: PERKIN, Soc. 45, 576. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, Bl. [4] 5, 1118. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 160. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 308. — Bei der Einw. von Natrium auf Isovaleriansäureäthylester in Äther entstehen eine bei 120° schmelzende Oxy-carbonsäure  $C_{10}H_{20}O_3$  (Syst. No. 223) und deren Äthyläther-äthylester  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_9H_{18} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (WOHLBRÜCK, B. 20, 2335; HANTZSCH, A. 249, 64; vgl. auch GREINER, Z. 1866, 461). Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Barytwasser: TRAUTZ, VOLKMANN, Ph. Ch. 64, 53.

**Propylester**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp_{760}$ : 155,9° (SCHUMANN, Ann. d. Physik [N. F.] 12, 42);  $Kp_{760,5}$ : 155,5–156° (R. SCHIFF, A. 220, 334).  $D_4^{20}$ : 0,880915; Ausdehnung: ELSÄSSER, A. 218, 328.  $D_4^{25,5}$ : 0,7300 (R. SCHIFF, A. 220, 334). Capillaritätskonstante: R. SCHIFF, A. 223, 84. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, A. 234, 344. Kritische Temperatur: BROWN, Soc. 89, 313. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 160.

**Isopropylester**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{760}$ : 142°;  $D_4^{20}$ : 0,8702;  $D_4^{17}$ : 0,8538.  $n_D$ : 1,397 (SILVA, A. 153, 136).

**[ $\beta,\beta'$ -Dichlor-isopropyl]-ester**  $C_8H_{14}O_2Cl_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Epichlorhydrin und Isovalerylchlorid (TRUCHOT, A. 138, 298). —  $Kp_{737}$ : 245°.  $D_4^{11}$ : 1,149.

**sek.-Butylester**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . Flüssigkeit.  $Kp_{752}$ : 163–164° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,8482 (NORRIS, GREEN, Am. 26, 311).

**Isobutylester**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{760}$ : 168,7° (SCHUMANN, Ann. d. Physik [N. F.] 12, 42).  $D_4^{20}$ : 0,873599; Ausdehnung: ELSÄSSER, A. 218, 328. Verdampfungswärme: R. SCHIFF, A. 234, 344; BROWN, Soc. 83, 994. Kritische Temperatur: BROWN, Soc. 89, 314. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 166.

**Ester des linksdrehenden Methyläthylcarbinols** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{727}$ : 190–190,5°;  $D_4^{15-20}$ : 0,8553 (GUYE, GUERCHGORINE, C. r. 124, 231). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf optisch reinen Amylalkohol durch Umrechnung)  $[\alpha]_D^{15}$ : +1,70° (GUYE, Bl. [3] 25, 549).

**tert.-Amylester, [Dimethyläthylcarbin]-ester**  $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Trimethyläthylen, Isovaleriansäure und Chlorzink, analog dem entsprechenden Acetat (KONDAKOW, Z. 25, 450). —  $Kp$ : 173–174°.  $D_4^{20}$ : 0,8729.  $D_4^{14}$ : 0,8608.

**Isoamylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . V. In den Früchten der Bananen (KOTHENBACH, EBERLEIN, C. 1905 I, 1105). — B. Aus Isovaleraldehyd unter Einw. von Aluminiumisoamylat als Hauptprodukt (TISCHTSCHENKO, Z. 38, 499; C. 1906 II, 1552). Bei der Oxydation von 70 g Isoamylalkohol, vermisch mit 110 g konz. Schwefelsäure und 290 g Wasser, mit 87 g Kaliumdichromat (BALBIANO, G. 6, 238). —  $Kp$ : 190,3° bei 748 mm, spez. Gew. 0,8700 bei 0° (BALBIANO, J. 1876, 348);  $Kp$ : 72,8° bei 10,96 mm, 82,5° bei 16,70 mm, 84,0° bei 17,36 mm, 100,7° bei 40 mm, 105° bei 50,58 mm, 112,2° bei 80 mm, 194° bei 760 mm (KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen [Leipzig 1885] S. 85).  $Kp$ : 187,5° bei 763,3 mm (R. SCHIFF, A. 234, 344). Verdampfungswärme: R. SCHIFF. — Einw. von Natrium: LOUBENCO, AGUIAR, Z. 1870, 404. — Findet Verwendung zur Herstellung künstlicher Fruchtläther (vgl. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin und Wien 1917], S. 589).

**[Äthyl-sek.-butyl-carbin]-ester**  $C_{12}H_{24}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $Kp$ : 208–209°.  $D_4^{20}$ : 0,837 (FOURNEAU, TIFFENEAU, C. r. 145, 437).

**n-Octylester**  $C_{18}H_{36}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ .  $Kp$ : 249–251°;  $D_4^{20}$ : 0,8624 (ZINCKE, A. 152, 6).

**Ester des 2,6-Dimethyl-3-methylol-heptans**  $C_{15}H_{30}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Isoamylalkohol mit seinem Natriumderivat auf 150–160° (GUERBET, *C. r.* **128**, 512, 1003; vgl. NEF, *A.* **318**, 157). —  $Kp_{80}$ : 173–175°;  $Kp$ : 258–259°.

**Cetylerster**  $C_{21}H_{42}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . Fettartige Masse. F: 25°.  $Kp_{202}$ : 280–290°;  $D^{20}$ : 0,852 (DOLLFUS, *A.* **131**, 286).

**Allylerster**  $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . Flüssig.  $Kp$ : 162° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* **102**, 296).  $Kp_{767,4}$ : 154–155°; spez. Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* **1**, 385.

**Crotylerster**  $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_3$ .  $Kp$ : 178–179°;  $D^{20}$ : 0,9012 (CHARON, *A. ch.* [7] **17**, 255).

**Äthylallylcarbin]-ester**  $C_{11}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ .  $Kp$ : 196–198°;  $D^{18}$ : 0,873 (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 885).

**Isopropylallylcarbin]-ester**  $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp$ : 205–207°;  $D^{18}$ : 0,870 (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 886).

**Isobutylallylcarbin]-ester**  $C_{13}H_{24}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp$ : 220–222°;  $D^{18}$ : 0,867 (FOURNIER, *Bl.* [3] **15**, 888).

**Ester des d-Citronellols, d-Citronellyl-isovalerianat** (vgl. Bd. I, S. 451)  $C_{15}H_{28}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$  oder Gemisch beider.  $Kp_{31}$ : 194–196° (FLATAU, LABBÉ, *C. r.* **126**, 1727).

**Ester des Undecen-(1 oder 2)-ols-(2), Isovaleroxyundecylen**  $C_{16}H_{30}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_2) \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Methyl-n-nonyl-keton und Isovalerylchlorid (LEES, *Soc.* **83**, 154). — Baldrianartig riechendes Öl.  $Kp_{50}$ : 185–190°.

**Ester des Geraniols, Geranylisovalerianat**  $C_{15}H_{26}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2$ .  $Kp_7$ : 135–138° (ERDMANN, *B.* **31**, 356).

**Monoisovalerianat des Äthylenglykols, [β-Oxy-äthyl]-isovalerianat**  $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .  $Kp$ : 240° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 268).

**Acetat-isovalerianat des Äthylenglykols, Äthylen-acetat-isovalerianat**  $C_9H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ .  $Kp$ : 230° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] **67**, 272).

**Diisovalerianat des Äthylenglykols, Äthylendiisovalerianat**  $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp$ : 255° (LOURENÇO, *A.* **114**, 124).

**Diisovalerianat des Trimethylenglykols, Trimethylendiisovalerianat**  $C_{13}H_{24}O_4 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2]_2 \cdot CH_2$ .  $Kp$ : 269–270° (korr.);  $D^{18}$ : 0,980 (REBOUL, *A. ch.* [5] **14**, 498).

**Monoisovalerianat des 2,5-Dimethyl-5-methylol-heptanols-(4) (?)**  $C_{15}H_{30}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{20} \cdot OH$  (?). Über eine Verbindung, welche vielleicht diese Konstitution besitzt, vgl. Bd. I, S. 496, Z. 1 v. o.

**Diisovalerianat des Diisobutyl-acetylen-glykols, „Diisovaleryl“**  $C_{20}H_{36}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot C[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. KLINGER, SCHMITZ, *B.* **24**, 1275. — B. Bei der Einw. von Natrium auf Isovaleriansäurechlorid in Äther (BRÜHL, *B.* **12**, 318; KL., SCH., *B.* **24**, 1274; vgl. auch BASSE, KL., *B.* **31**, 1222). — Gelbliches Öl. Siedet bei 270–280° unter teilweiser Zersetzung (BR.);  $Kp_{80-100}$ : 210–220° (BR.);  $Kp_{12}$ : 155–165° (KL., SCH.);  $Kp_{13}$ : 145–155° (BA., KL.);  $Kp_8$ : 146–147° (ANDERLINI, *G.* **25** **11**, 132).  $D^{20}$ : 0,93069;  $D^{20}$ : 0,91878 (A.).  $n_D^{20}$ : 1,44592;  $n_D^{25}$ : 1,45012;  $n_D^{60}$ : 1,45669;  $n_D^{60}$ : 1,46161 (A.). — Gibt beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge Isovaleriansäure und Isovaleroin  $C_4H_9 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_4H_9$  (s. Bd. I, S. 842) (KL., SCH.).

**Monoisovalerianat des Glycerins, Glycerin-monoisovalerin, Monoisovalerin**  $C_8H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot OH)_2$  oder Gemisch beider. V. Ein Gemisch von Isovalerinen liegt vielleicht in dem von CHEVREUL aus Delphintran isolierten „Phocenin“ vor (vgl. BERTHELOT, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Bd. II [Paris 1860], S. 87). — B. Aus Isovaleriansäure und Glycerin im geschlossenen Rohr bei 200° (BERTHELOT, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Bd. II [Paris 1860], S. 84). — Öl.  $D^{16}$ : 1,100.

**Diisovalerianat des Glycerins, Glycerin-diisovalerin, Diisovalerin**  $C_{13}H_{24}O_5 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH[O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2]_2 \cdot CH \cdot OH$  oder Gemisch beider. V. Vgl. die Angabe bei Monoisovalerin. — B. Gleiche Volume Glycerin und Isovaleriansäure werden auf 275° erhitzt (BERTHELOT, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Bd. II [Paris 1860], S. 85). — Öl.  $D^{16}$ : 1,059.

**Triisovalerianat des Glycerins, Glycerin-triisovalerin, Triisovalerin**  $C_{18}H_{38}O_8 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2]_3CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . V. Vgl. die Angabe bei Monoisovalerin. — B. Aus Diisovalerin und Isovaleriansäure bei 220° (BERTHELOT, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Bd. II [Paris 1860], S. 87). — Öl.

**Diisovalerianat des Formaldehydhydrats, Methylenglykol-diisovalerianat, Methylen-diisovalerianat**  $C_{11}H_{20}O_4 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O]_2CH_2$ . B. Aus Polyoxymethylen und Isovaleriansäureanhydrid bei 130–140° in Gegenwart von Chlorzink (DESCUDÉ, *Bl.* [3] 27, 871). —  $K_{p745}$ : 228–230°.  $D_{20}^{20}$ : 0,974.

**Isovaleriansäure-[chlormethyl]-ester, Chlormethyl-isovalerianat**  $C_6H_{11}O_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2Cl$ . B. Aus Polyoxymethylen und Isovalerylchlorid in Gegenwart von Chlorzink (DESCUDÉ, *Bl.* [3] 27, 871). —  $K_{p745}$ : 171°.  $D_{20}^{20}$ : 0,996.

**Acetat-isovalerianat des Acetaldehydhydrats, Äthyliden-acetat-isovalerianat,  $\alpha$ -Acetoxy- $\alpha$ -isovaleroxy-äthan**  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-acetat und isovaleriansaurem Silber oder aus [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-isovalerianat und essigsaurem Silber (GEUTHER, RÜBENCAMP, A. 225, 285). — Flüssig. Kp: 194–199°. Spez. Gew.: 0,991 bei 15°. Brechungsexponent: 1,408. — Zerfällt bei anhaltendem Kochen sowie beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 220° in  $\alpha$ , $\alpha$ -Diacetoxy-äthan und  $\alpha$ , $\alpha$ -Diisovaleroxy-äthan.

**Diisovalerianat des Acetaldehydhydrats, Äthylidendiisovalerianat,  $\alpha$ , $\alpha$ -Diisovaleroxy-äthan**  $C_{12}H_{22}O_4 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O]_2CH \cdot CH_3$ . B. Aus [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-isovalerianat und isovaleriansaurem Silber (GEUTHER, RÜBENCAMP, A. 225, 280). — Flüssig. Kp: 225° (korr.). Spez. Gew.: 0,947 bei 15°. Brechungsexponent: 1,414.

**Isovalerianat des Acetaldehydhydrochlorids, [ $\alpha$ -Chlor-äthyl]-isovalerianat,  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -isovaleroxy-äthan**  $C_7H_{13}O_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CHCl \cdot CH_3$ . B. Aus Acetaldehyd und Isovalerylchlorid (GEUTHER, RÜBENCAMP, A. 225, 279). — Flüssig. Kp: 162°. Spez. Gew.: 0,997 bei 15°.

**Essigsäure-isovaleriansäure-anhydrid**  $C_7H_{12}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Neben Isovaleriansäureanhydrid beim Kochen von Isovaleriansäure mit Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, B. 20, 3188; 34, 179). — Öl von obstähnlichem Geruch. Kp: 175–181° (Au., B. 34, 179). Leichter als Wasser (Au., B. 34, 179). — Bei der Einw. von Ammoniak entstehen Acetamid, Isovaleriansäure und wenig Isovaleriansäureamid (BÉHAL, C. r. 120, 683). Gibt mit Phenylhydrazin hauptsächlich Isovaleryl-phenylhydrazin, während Acetyl-phenylhydrazin höchstens in Spuren gebildet wird (Au., B. 34, 175). Dagegen entstehen bei der Umsetzung mit Phenol nebeneinander Phenyl-acetat und Phenyl-isovalerianat, desgleichen mit Alkohol nebeneinander Äthyl-acetat und -isovalerianat (Au., B. 34, 181).

**Isovaleriansäureanhydrid**  $C_{10}H_{18}O_3 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO]_2O$ . B. Neben Essigsäure-isovaleriansäure-anhydrid beim Kochen von Isovaleriansäure mit Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, B. 34, 179). Aus Isovaleriansäure und Acetylchlorid bei 120–180° (FOURNIER, *Bl.* [4] 5, 924). Beim Zusammenbringen von Isovalerylchlorid und Tripropylamin in feucht-ätherischer Lösung (WEDEKIND, B. 34, 2073). — Kp: 215° (CHIOZZA, A. 84, 107);  $K_{p15}$ : 102–103° (aus synthetischer Isovaleriansäure) (F.).  $D_4^{25,7}$ : 0,92897 (ANDERLINI, G. 25 II, 133).  $n_D^{25,7}$ : 1,41270;  $n_D^{20}$ : 1,41468;  $n_D^{25,7}$ : 1,43206 (A.). — Gibt mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 180° hauptsächlich Isovaleriansäure und Isoamylalkohol neben wenig Isovaleriansäureisoamylester und Isovaleraldehyd (SABATIER, MAILHE, C. r. 145, 20; A. ch. [8] 16, 76). Verhält sich beim Überleiten über erhitztes fein verteiltes Cadmium, Kupfer, Eisen und Zinkstaub analog dem Essigsäureanhydrid (S. 167), beim Überleiten über fein verteiltes Nickel wie Propionsäureanhydrid (S. 242) (MAILHE, *Bl.* [4] 5, 816).

**Diisovalerylperoxyd, Isovalerylperoxyd, Isovalerylsuperoxyd, Isovaleriansäuresuperoxyd**  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Isovaleriansäureanhydrid und Bariumsuperoxydhydrat (BRODIE, J. 1863, 318). — Öl. Schwer löslich in Wasser.

**Borsäure-isovaleriansäure-anhydrid**  $C_{15}H_{27}O_6B = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O]_3B$ . B. Aus Isovaleriansäure und Essigsäureborsäureanhydrid (PICTET, GELEZNOFF, B. 36, 2223). — Flüssig.  $D_{20}^{20}$ : 1,024. Leicht löslich.

**2-Methyl-butanoylchlorid-(4), Isovaleriansäurechlorid, Isovalerylchlorid**  $C_5H_9OCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COCl$ . *B.* Aus Isovaleriansäure und Phosphortrichlorid bei 80–100° (BÉCHAMP, *J.* 1856, 429; vgl. MICHAEL, *B.* 34, 4055). —  $Kp_{725,7}$ : 113,5–114,5° (BRÜHL, *A.* 203, 24).  $D_4^{20}$ : 0,9887 (BRÜHL);  $D_4^{20}$ : 1,005 (BÉCHAMP).  $n_D^{20}$ : 1,41318;  $n_D^{25}$ : 1,41555;  $n_D^{30}$ : 1,42599 (BRÜHL). — Liefert mit Chlor in Kohlenstofftetrachlorid  $\alpha$ -Chlor-isovaleriansäurechlorid und  $\beta$ -Chlor-isovaleriansäurechlorid (MICHAEL, *B.* 34, 4055). Reagiert mit Zinkdiisobutyl unter Bildung von Diisobutylketon (PONZIO, *G.* 35 II, 394).

**2-Methyl-butanoylbromid-(4), Isovalerylbromid**  $C_5H_9OBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COBr$ . *Kp*: 143° (SESTINI, *Bl.* [2] 11, 470).

**2-Methyl-butanoyljodid-(4), Isovaleryljodid**  $C_5H_9OI = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COI$ . *Kp*: 168° (CAHOUS, *A.* 104, 111).

**2-Methyl-butanamid-(4), Isovaleriansäureamid, Isovaleramid**  $C_5H_{11}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Erhitzen von isovaleriansäurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 983). Aus Isovaleriansäureäthylester und konz. Ammoniak (HOFMANN, *A.* 65, 56). Beim Erwärmen von Rhodankalium mit Isovaleriansäure, neben Isovaleronitril (LETTIS, *B.* 5, 672). — *Darst.* Durch Eintropfen von Isovalerylchlorid in 28%iges, stark gekühltes, wäßriges Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2348; vgl. SCHEUBLE, LÖBL, *M.* 25, 1089). — Dünne, wahrscheinlich monokline Blättchen (aus Alkohol) (KAHRS, *Z. Kr.* 40, 482).  $D$ : 0,965 (KAHRS).  $F$  (für Isovaleramid aus synthetischer Isovaleriansäure): 135° (E. SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 102), 137° (FOURNIER, *Bl.* [4] 5, 924). Molekulare Verbrennungswärme: 751,6 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 52, 60). — Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Säuren: CROCKER, *Soc.* 91, 593. Die Hydrolyse durch Alkali verläuft bimolekular (CROCKER, LOWE, *Soc.* 91, 952).

**N-Oxymethyl-isovaleramid, Methylol-isovaleramid**  $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 5 g Isovaleramid, 0,5 g Kaliumcarbonat, 6 g Wasser und 4 g Formaldehyd (EINHORN, *D. R. P.* 157355; *C.* 1905 I, 57; E. SPROENGERTS, *A.* 343, 267). — Nadeln (aus Essigester).  $F$ : 76–79°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther. — Beim Erhitzen auf 90° entsteht unter Formaldehydentwicklung Methylen-bis-isovaleramid.

**Methylen-bis-isovaleramid, Diisovaleryl-methylendiamin**  $C_{11}H_{22}O_2N_2 = CH_2[NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ . *B.* Beim Erhitzen von N-Oxymethyl-isovaleramid auf 90° oder aus Isovaleramid und Oxymethylisovaleramid (E., Sp., *A.* 343, 267). — Nadeln (aus Essigester).  $F$ : 191°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und Wasser.

**Propionylisovaleramid**  $C_8H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Propionamid und Isovalerylchlorid im geschlossenen Rohr auf 110–115° (TARBOURIECH, *C. r.* 137, 326). — Nadeln.  $F$ : 68°.

**Butyrylisovaleramid**  $C_9H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Butyramid und Isovalerylchlorid im geschlossenen Rohr auf 110–115° (TAR., *C. r.* 137, 326). —  $F$ : 88°.

**Isobutyrylisovaleramid**  $C_9H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Isovaleramid und Isobutyrylchlorid im geschlossenen Rohr auf 110–115° (TAR., *C. r.* 137, 326). —  $F$ : 94°.

**Diisovaleramid**  $C_{10}H_{19}O_2N = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO]_2NH$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Isovaleriansäure und Isovaleriansäurenitril bei 240–250° (TAR., *C. r.* 137, 129). Aus äquimolekularen Mengen von Isovaleramid und Isovalerylchlorid bei 120–130°, neben etwas Nitril (TAR., *C. r.* 137, 129). — Nadeln.  $F$ : 94°.

**2-Methyl-butannitril-(4), Isovaleriansäurenitril, Isovaleronitril**  $C_5H_9N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus isovaleriansäurem Ammoniak oder Isovaleramid durch  $P_2O_5$  (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* 64, 334). Bei Einw. von Chlor auf Leucin (SCHWANERT, *A.* 102, 228). Bei der Oxydation von Leim (SCHLIEPER, *A.* 59, 15) oder Casein (GUCKELBERGER, *A.* 64, 76) mit Chromsäure. — *Darst.* 300 g Isobutyljodid, 98 g Kaliumcyanid, 98 g Alkohol und 25 g Wasser werden drei Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt (ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 266; vgl. auch E. SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 92). — *Kp*: 126° bis 128° bei 714 mm; spez. Gew.: 0,8227 bei 0°/0°, 0,8069 bei 20°/20° (synthetisches Präparat) (E., H.).  $Kp$ : 129,3–129,5° bei 764,3 mm; spez. Gew.: 0,6921 bei 129°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 567). Molekulare Verbrennungswärme: 775,7 Cal. (LEMOULT, *C. r.* 148, 1604). Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* 1901 I, 1135.

**Isovalerhydroxamsäure bzw. Isovalerhydroximsäure**  $C_5H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(\cdot N \cdot OH) \cdot OH$ . *B.* Durch Oxydation von Isovaler-

aldoxim mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, SCHEUTZ, *B.* **34**, 2032). Aus Isovaleriansäure-äthylester, Hydroxylamin und Natronlauge (B., SCH.). — Nadeln. F: 73,5–76°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Wasser, sehr wenig in Petroläther. —  $CuC_5H_9O_2N$ . Hellgrün (RIMINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 362).

**Isovaleriansäurehydrazid, Isovalerylhydrazin**  $C_5H_{12}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus Isovaleriansäureäthylester mittels siedenden Hydrazinhydrates (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 411). — Anisotrope Nadeln (aus Alkohol). F: 68°.  $Kp_{15}$ : 133°. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Äther leicht löslich. —  $C_5H_{12}ON_2 + HCl$ . Krystalle. F: 174° (Zers.). In Äther schwer löslich, in Wasser leicht löslich.

**Isopropyliden-isovaleriansäurehydrazid, Isopropyliden-isovalerylhydrazin**  $C_8H_{16}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus Isovaleriansäurehydrazid durch heißes Aceton (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 414). — Anisotrope Täfelchen (aus Alkohol). F: 67°. In Aceton leicht löslich.

**symm. Di-isovalerylhydrazin**  $C_{10}H_{20}O_2N_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH - ]_2$ . *B.* Aus Isovaleriansäurehydrazid durch siedende alkoholische Jodlösung (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 414). Als Nebenprodukt aus Isovaleriansäureäthylester und siedendem Hydrazinhydrat (C., H.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 182° (C., H.), 184° (AUTENRIETH, SPIESS, *B.* **34**, 188). Löslich in heißem Wasser und Alkohol (A., S.; C., H.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung (C., H.).

**Isovaleriansäureazid, Isovalerazid**  $C_5H_9ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ . *B.* Aus salzsaurem Isovaleriansäurehydrazid in Wasser mittels Natriumnitrits (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 415). — Stechend riechende Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 0°. In Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Ist in ätherischer Lösung beständiger als die niederen Homologen. — Zersetzt sich beim Erwärmen der ätherischen Lösung mit 50%igem Alkohol unter Bildung von symm. Diisobutylharnstoff.

#### *Substitutionsprodukte der Isovaleriansäure.*

**2-Chlor-2-methyl-butansäure-(4),  $\beta$ -Chlor-isovaleriansäure**  $C_5H_9O_2Cl = (CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Chlor auf Isovaleriansäure bei 90° im direkten Sonnenlicht (MONTMARTINI, *G.* **27** II, 368). — Zersetzt sich bei der Destillation. Bildet mit Phenylhydrazin Phenyldimethylpyrazolidon. Wird durch Umsetzung mit KCN und darauf folgende Verseifung in asymm. Dimethylbernsteinsäure übergeführt (MONTMARTINI, *G.* **28** II, 305).

**Äthylester**  $C_7H_{13}O_2Cl = (CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Säure durch Alkohol und Chlorwasserstoff (MONTMARTINI, *G.* **27** II, 368). —  $Kp_{30}$ : 101–103°;  $Kp$ : 184–190° (M.). — Gibt mit Methylmagnesiumbromid 4-Chlor-2,4-dimethyl-penten-(1) (LEMAIRE, *C.* **1909** I, 1982; *R.* **29**, 51).

**3-Chlor-2-methyl-butansäure-(4),  $\alpha$ -Chlor-isovaleriansäure**  $C_5H_9O_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erwärmen des entsprechenden Nitrils mit konz. Salzsäure im Wasserbad (SERVAIS, *R.* **20**, 49). Durch Vermischen der wäßr. Lösungen von Natriumisovalerianat und unterchloriger Säure (SCHLEBUSCH, *A.* **141**, 322). Aus Trichlormethylisopropylcarbinol durch Einw. von 10%iger Kalilauge (JOZITSCH, *Z.* **29**, 111; *C.* **1897** I, 1015). — Öl, das beim Abkühlen durch ein Kältegemisch krystallinisch erstarrt. F: 16° (SE.), 35–35,5° (J.).  $Kp_{32}$ : 125–126°;  $Kp_{76}$ : 210–212° (SE.).  $D^{15,2}$ : 1,135 (SE.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (SE.).  $n^{11}$ : 1,44496 (SE.). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 180°  $\alpha$ -Oxy-isovaleriansäure (J.).

**Äthylester**  $C_7H_{13}O_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Säure und Äthylalkohol beim Erwärmen in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (SERVAIS, *R.* **20**, 54). — Pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit.  $Kp_{76}$ : 177–179°.  $D^{15,2}$ : 1,021.  $n^{11}$ : 1,42951.

**Chlorid**  $C_5H_9OCl_2 = (CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot COCl$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlor-isovaleriansäure und Phosphortrichlorid (SERVAIS, *R.* **20**, 53). — Flüssig.  $Kp_{79}$ : 148–149°.  $D^{15,2}$ : 1,135.

**Nitril**  $C_5H_8NCl = (CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf  $\alpha$ -Oxy-isovaleriansäurenitril (HENRY, *C.* **1898** II, 661; SERVAIS, *R.* **20**, 50). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{75}$ : 154°;  $D^{15}$ : 0,9922 (H.). Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol (SE.).

**x.x.x-Trichlor-isovaleriansäure**  $C_5H_7O_2Cl_3$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in Isovaleriansäure, erst unter Abkühlen und dann bei 50–60° (DUMAS, STAS, *A.* **35**, 149). — Bleibt bei –10° flüssig. Entwickelt oberhalb 110° HCl.

**2-Brom-2-methyl-butansäure-(4),  $\beta$ -Brom-isovaleriansäure**  $C_5H_9O_2Br = (CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Sättigen von Dimethylacrylsäure, gelöst in konz. Bromwasserstoffsäure,

bei 0° mit Bromwasserstoff (AUWERS, *B.* 28, 1133). — Nadeln (aus Ligroin). *F*: 73,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; fast unlöslich in kaltem Ligroin.

**3-Brom-2-methyl-butansäure-(4),  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure**  $C_5H_9O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO_2H$ .

**a) Rechtsdrehende  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure**  $C_5H_9O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Man kocht Formyl-l-valin mit wäßr. Bromwasserstoffsäure und behandelt das erhaltene Hydrobromid der l-Amino-isovaleriansäure in Bromwasserstoffsäure mit Stickoxyd in Gegenwart von Brom (E. FISCHER, SCHEIBLER, *B.* 41, 890). — Krystalle (aus Petroläther). *F*: 43,5° (korr.). *Kp*<sub>2</sub>: 95–100°; *Kp*<sub>0,5</sub>: 85–90°. Löslich in 70–80 Tln. kaltem Wasser.  $[\alpha]_D^{25}$ : +22,8° (in Benzol; 0,1507 g Subst. in 1,4996 g Lösung);  $[\alpha]_D^{25}$ : +9,0° (in Wasser; 0,0926 g Subst. in 9,2791 g Lösung) (E. F. SCH., *B.* 41, 891). — Gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° die linksdrehende  $\alpha$ -Amino-isovaleriansäure (E. F., SCH., *B.* 41, 892). Dagegen gelangt man zur rechtsdrehenden  $\alpha$ -Amino-isovaleriansäure, wenn man die rechtsdrehende  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure mit Glycin zum Bromisovaleryl-glycin kuppelt, letzteres mit Ammoniak behandelt und das nun entstandene Aminoisovaleryl-glycin mit Salzsäure spaltet (E. F., SCH., *B.* 41, 2892; *A.* 363, 166). Die rechtsdrehende Bromisovaleriansäure gibt in wäßr. Lösung sowohl mit Silberoxyd wie mit n-Kalilauge eine und dieselbe aktive  $\alpha$ -Oxy-isovaleriansäure, die in alkalischer Lösung nach rechts dreht (E. F., SCH., *B.* 41, 2894).

**Chlorid**  $C_5H_9OClBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot COCl$ . *B.* Aus rechtsdrehender  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure und Thionylchlorid (E. FISCHER, SCHEIBLER, *B.* 41, 2898). — Flüssigkeit, die in einem Kältegemische erstarrt. *Kp*<sub>13</sub>: 54–55° (korr.).

**b) Inaktive  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure**  $C_5H_9O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Silberisovalerianat und Brom (BORODIN, *A.* 119, 122). Aus Isovaleriansäure und Brom bei 150° (CAHOUS, *A. Spl.* 2, 78; FITTIG, CLARK, *A.* 139, 199; LEY, POWOW, *A.* 174, 63). Man erwärmt Isovaleriansäure, Brom und amorphen Phosphor auf dem Wasserbade und zerlegt das erhaltene Bromisovaleriansäurebromid durch siedendes Wasser (SCHLEICHER, *A.* 267, 115). Aus  $\alpha$ -Brom-isopropylmalonsäure bei 150° (KÖNIGS, MYLO, *B.* 41, 4437). — Die käufliche  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure löst man zur Reinigung in etwa dem halben Volum Petroläther, bringt die Säure durch Abkühlen der Lösung in einem Eis-Kochsalzgemisch zum Krystallisieren und saugt ab (E. FISCHER, *B.* 39, 2322; E. F., SCHENKEL, *A.* 354, 12). — Prismen (Äther oder Chloroform). *F*: 44° (SCHLEICHER, *A.* 267, 116). Siedet bei 230° unter sehr geringer Zersetzung (SCHL.). *Kp*<sub>40</sub>: 150° (SCHL.). In Wasser wenig löslich (Bo.). —  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure gibt beim Kochen mit Wasser in Gegenwart von Calciumcarbonat  $\alpha$ -Oxy-isovaleriansäure (E. F., ZEMPLÉN, *B.* 42, 4891). —  $Cu(C_5H_8O_2Br)_2$ . Grüne Blättchen (aus absol. Alkohol) (SCHLEICHER, *A.* 267, 117). —  $Ca(C_5H_8O_2Br)_2 + 2 H_2O$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SCHL., *A.* 267, 118). —  $Pb(C_5H_8O_2Br)_2 + H_2O$ . Krystallinisch. Verliert bei 80° das Krystallwasser. Schmilzt bei 100° unter Zers. (SCHL., *A.* 267, 118).

**Methylester**  $C_6H_{11}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Flüssig. *Kp*: 174°; *D*<sub>15</sub>: 1,353 (SCHLEICHER, *A.* 267, 119).

**Äthylester**  $C_7H_{13}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *Kp*: 186°; *Kp*<sub>40</sub>: 110–115°; *D*<sub>15</sub>: 1,2776 (SCHLEICHER, *A.* 267, 120). — Liefert beim Erhitzen mit Silberpulver Isovaleriansäure-äthylester, symmetrischen Diisopropylbernsteinsäurediäthylester (Syst. No. 178) und andere Produkte (HELL, MAYER, *B.* 22, 48; AUWERS, *A.* 292, 163; BONE, SPRANKLING, *Soc.* 77, 654). Bei l-monatigem Stehen mit Zink entsteht die sehr unbeständige Verbindung  $(CH_3)_2CH \cdot CH(ZnBr) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (DAIN, *JK.* 28, 599). Die Einw. von Magnesium in Äther-Benzol führt zu  $\alpha$ -Isovaleryl-isovaleriansäureester und Isovaleriansäureester (ZELTNER, *B.* 41, 594; *J. pr.* [2] 78, 118).  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäureester liefert mit Natriumalkoholaten in Ligroin-Suspension  $\alpha$ -Alkyloxy-isovaleriansäureester. Diese Reaktion ist weniger glatt als bei den niederen Homologen, besonders bei Verwendung von Isopropylalkohol; es erfolgt dann Bildung von Dimethylacrylsäureester unter Abspaltung von Alkohol (BIRSCHOFF, *B.* 32, 1748, 1755, 1761).

**Isobutylester**  $C_9H_{17}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *Kp*<sub>17</sub>: 105–108° (WHEELER, BARNES, *Am.* 24, 82).

**Isomylester**  $C_{10}H_{19}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *Kp*<sub>16</sub>: 113° bis 114° (W., *B.*, *Am.* 24, 82).

**Chlorid**  $C_5H_9OClBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot COCl$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure und Thionylchlorid unter allmählicher Steigerung der Temperatur von 20° auf 60° (E. FISCHER, SCHENKEL, *A.* 354, 13). — Flüssigkeit, die beim Abkühlen durch flüssige Luft krystallisiert. *Kp*<sub>14</sub>: 59°.

**Amid**  $C_5H_{10}ONBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$ . Farblose Blättchen (aus Benzol). F:  $133^\circ$  (BISCHOFF, B. 31, 3236). — Liefert beim Kochen mit wäbr. oder alkoholischer Kalilauge unter Abspaltung von Cyanwasserstoff und Bromwasserstoff Isobutyraldehyd (MOSSLER, M. 29, 75). — Physiologische Wirkung: v. d. ECKHOUDT, A. Pth. 57, 338.

**Nitril**  $C_5H_9NBr = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CN$ . B. Beim Zutropfen von  $\alpha$ -Oxy-isovaleriansäurenitril (15 g) zu einem Gemenge von Phosphortrichlorid (21 g) und Brom (24 g) (SERVAIS, C. 1901 I, 93). — Flüssig.  $K_{P_{754}}$ :  $175-180^\circ$  (Zers.).

**2,3-Dibrom-2-methyl-butansäure-(4),  $\alpha,\beta$ -Dibrom-isovaleriansäure**  $C_5H_8O_2Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäure und Brom in Äther (USTINOW, J. pr. [2] 34, 483) oder in Schwefelkohlenstoff (MASSOT, B. 27, 1226; ARIFF, A. 280, 259) im Dunkeln. Beim Stehen von  $\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -dimethyl-acrylsäure mit Bromwasserstoffsäure (bei  $0^\circ$  gesättigt) (M.). — Kurze Prismen (aus Ligroin). F:  $107,6-108^\circ$  (AR.). — Beim Kochen der wäbr. Lösung des Natriumsalzes entsteht 1-Brom-2-methyl-propen-(1) (M.).

**Äthylester**  $C_7H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei langsamem Eintröpfeln der Lösung von 38 g Brom in 30 ccm Schwefelkohlenstoff in die Lösung von 30 g Dimethyl-acrylsäureester in 30 ccm trockenem Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (PRENTICE, A. 292, 273); man läßt das Produkt am Sonnenlicht stehen und verjagt den Schwefelkohlenstoff im Vakuum. — Flüssig.  $K_{P_{20}}$ :  $127-128^\circ$ .  $D_4^{17}$ : 1,1652. Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

**Chlorid**  $C_5H_9OClBr_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot COCl$ . B. Aus  $\alpha,\beta$ -Dibrom-isovaleriansäure in Phosphoroxychlorid durch Phosphorpentachlorid bei möglichst tiefer Temperatur (KÖHLER, Am. 42, 397). — Flüssig.  $K_{P_{20}}$ :  $126-130^\circ$ . — Geht bei Einw. von Benzol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff in Dibromisovalerophenon über.

**2-Jod-2-methyl-butansäure-(4),  $\beta$ -Jod-isovaleriansäure**  $C_5H_9O_2I = (CH_3)_2CI \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Einleiten von HI in eine konz. wäbr. Lösung von  $\beta$ -Oxy-isovaleriansäure (SCHIROKOW, J. pr. [2] 23, 285; H. 13, 40). — Krystalle. F:  $79-80^\circ$ . — Wird von Natrium-amalgam in Isovaleriansäure übergeführt.

**3-Jod-2-methyl-butansäure-(4),  $\alpha$ -Jod-isovaleriansäure**  $C_5H_9O_2I = (CH_3)_2CH \cdot CHI \cdot CO_2H$ . B. Man behandelt Isovaleriansäure mit einem Überschuß von 15% gegen die theoretisch für Chloridbildung berechnete Menge von Phosphorpentachlorid, fügt darauf Chlorjod in Chloroform hinzu und schüttelt das Reaktionsprodukt mit kaltem Wasser (SERNOW, H. 32, 808; C. 1901 I, 665). — Prismen (aus Petroläther oder Aceton + Benzin). F:  $52^\circ$ . Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser. — Bildet beim Kochen mit Sodalösung  $\alpha$ -Oxy-isovaleriansäure. Beim Kochen mit konz. Natronlauge entsteht Dimethylacrylsäure. — Natriumsalz. Hygroskopische Krystallmasse. —  $Cu(C_5H_9O_2I)_2 + 2 H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Äther, sehr wenig löslich in Wasser. —  $Ba(C_5H_9O_2I)_2 + 4 H_2O$ . Nadeln (aus 90%igem Alkohol). Fast unlöslich in absolutem Alkohol. — Zinksalz. Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Äther.

**2-Nitro-2-methyl-butansäure-(4),  $\beta$ -Nitro-isovaleriansäure**  $C_5H_9O_4N = (CH_3)_2C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Isovaleriansäure mit verdünnter Salpetersäure (DESSAIGNES, A. 79, 374; BREDT, B. 14, 1782; 15, 2319). — Monokline (Fock, B. 15, 2320) Tafeln. Leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem (D.). Sublimierbar (D.). Wird von Sn + HCl zu  $\beta$ -Amino-isovaleriansäure reduziert (BR., B. 15, 2320). —  $AgC_5H_9O_4N$ . Prismen (aus Wasser) (D.). — Calciumsalz. Nadeln (D.). — Bleisalz. Prismen (D.).

**3-Azido-2-methyl-butansäure-(4), 3-Triazo-2-methyl-butansäure-(4),  $\alpha$ -Triazo-isovaleriansäure**  $C_5H_9O_2N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(N_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus ihrem Äthylester mittels KOH (FORSTER, MÜLLER, Soc. 95, 198). — Öl.  $K_{P_{0,11}}$ :  $82^\circ$ .  $D_4^{25}$ : 1,0638. —  $AgC_5H_9O_2N_3$ . Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in heißem Wasser.

**Äthylester**  $C_7H_{13}O_2N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(N_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 50 g  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäureäthylester mit 40 g Natriumazid in wäbr. Alkohol (FORSTER, MÜLLER, Soc. 95, 198). — Öl.  $K_{P_8}$ :  $68-68,5^\circ$ .  $D_4^{25}$ : 1,0295. — Beim Erwärmen mit konz. wäbr. Kalilauge wird Stickstoff und Ammoniak abgespalten. Konz. Schwefelsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure spalten zwei Drittel des Stickstoffes als solchen ab.

**Amid**  $C_5H_{10}ON_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH(N_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Schütteln des entsprechenden Äthylesters mit wäbr. Ammoniak (FORSTER, MÜLLER, Soc. 95, 199). — Nadeln (aus Benzol). F:  $78-79^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol.

*Schwefelanalogen der Isovaleriansäure.*

**2-Methyl-butan-thioldithionsäure-(4), Dithioisovaleriansäure, Isobutancarbithio-säure**  $C_5H_{10}S_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CS_2H$ . B. Aus Isobutylmagnesiumbromid in Äther mit Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (HOUBEN, POHL, B. 40, 1729). — Rotgelbes Öl.  $Kp_{760}$ :  $84^\circ$ .  $D_{20}^{25}$ : 1,008. — Gibt mit Jod-Jodkalium-Lösung einen gelben ätherlöslichen Niederschlag, wahrscheinlich das entsprechende Disulfid.

**4 Dimethylpropansäure,  $\beta$ -Methyl-propan- $\beta$ -carbonsäure, Trimethylessigsäure, Pivalinsäure**  $C_5H_{10}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen des entsprechenden Nitrils (S. 320) mit rauchender Salzsäure auf  $100^\circ$  (BUTLEROW, A. 170, 158). Durch Einw. von Kohlendioxyd auf die ätherische Lösung des tert.-Butylmagnesiumchlorids in einer Ausbeute von 30% (BOUVEAULT, C. r. 138, 1108). Durch Oxydation von tert.-Butyl-äthylen mit Kaliumpermanganat (CLAESSENS, Bl. [4] 5, 114). Bei der Oxydation von Pinakolin mit Chromsäure (FRIEDEL, SILVA, C. r. 76, 230; B. 6, 146, 826; Bl. [2] 19, 193). Bei der Oxydation von Trimethylbrenztraubensäure  $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CO_2H$  durch Silberoxyd oder durch Chromsäure (GLÜCKSMANN, M. 10, 777). Durch Oxydation von p-tert.-Butyl-phenol mit Permanganat neben Trimethylbrenztraubensäure (ANSCHÜTZ, RAUFF, A. 327, 206). — Darst. Man setzt tert.-Butyljodid mit Kaliummercuricyanid unter Zusatz von Talkpulver bei niedriger Temperatur um, destilliert mit Wasser, gibt zu dem öligen Destillat ungefähr das gleiche Volum rauchender Salzsäure und erhitzt mehrere Stunden im Bombenrohr auf  $100^\circ$  (BUTLEROW, A. 170, 158). Man suspendiert 140 g Pinakolin in wenig Wasser, läßt eine Lösung von 440 g Kaliumpermanganat und 140 g Ätznatron in 14 Liter Wasser innerhalb mehrerer Stunden zufließen, engt die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade stark ein, filtriert von dem Braunstein ab, kocht diesen nochmals mit alkalihaltigem Wasser aus und filtriert; die vereinigten Filtrate, die etwa 6–8 Liter ausmachen, säuert man mit Schwefelsäure an und erwärmt sie mit einer Lösung von 100 g Kaliumdichromat und 150 g Schwefelsäure in wenig Wasser auf  $50^\circ$  (SCHEUBLE, LÖBL, M. 25, 1094).

Nadeln F:  $33,3$ – $35,5^\circ$  (BUTLEROW, A. 173, 356),  $34^\circ$  (POMERANZ, M. 18, 580).  $Kp_{760}$ :  $163,7$ – $163,8^\circ$  (korrig.) (BUT., A. 173, 355);  $Kp$ :  $163^\circ$  (Po., M. 18, 580). Verflüchtigt sich merklich schon unterhalb des Siedepunktes (BISTRZYCKI, MAURON, B. 40, 4374).  $D_{20}^{25}$ : 0,905 (BUT., A. 173, 357). 1 Tl. löst sich bei  $20^\circ$  in 45,5 Tln. Wasser (FRIED., SIL., B. 6, 146), in 40 Tln. Wasser (BUT., A. 170, 161). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $9,76 \times 10^{-6}$  (POMERANZ, M. 18, 580),  $9,78 \times 10^{-6}$  (BILLITZER, M. 20, 670). Neutralisationswärme: GAL., WERNER, Bl. [2] 46, 801. — Bei der elektrolytischen Oxydation des Kaliumsalzes entstehen Hexamethyläthan, ein oder mehrere Isomere (?) dieses Kohlenwasserstoffes, Isobutylene,  $\beta$ -Butylene (?) und Trimethylcarbinol (PETERSEN, Ph. Ch. 33, 309). Liefert beim Erwärmen mit Brom und Phosphor kein Bromsubstitutionsderivat (REFORMATSKI, B. 23, 1596). Spaltet beim Erwärmen ihrer Lösung in konz. Schwefelsäure von  $85^\circ$  an Kohlenoxyd unter Bildung von Isobutylendisulfosäure (s. S. 320) ab (BIST., MAU., B. 40, 4374). Wird von Alkohol in Gegenwart von HCl bei gewöhnlicher Temperatur schwieriger verestert als Methyl- und Dimethyl-essigsäure (SUDBOROUGH, LLOYD, Soc. 75, 469, 475, 481). Gibt bei 63-stündigem Erhitzen mit absolutem Alkohol auf  $183^\circ$  etwa 90% Äthylester (ROSANOFF, PRAGER, Am. Soc. 30, 1898; Ph. Ch. 66, 279; Pr., Am. Soc. 30, 1910; Ph. Ch. 66, 295).

Die Salze sind fast alle in Wasser und Alkohol mehr oder weniger löslich. Einige verlieren beim Kochen ihrer Lösungen einen Teil der Säure (BUTLEROW, A. 173, 359). —  $NaC_5H_9O_2 + 2H_2O$ . Prismen (BUT., A. 173, 361). —  $KC_5H_9O_2 + 2C_5H_{10}O_2$ . Nadeln (BUT., A. 173, 359). —  $Cu(C_5H_9O_2)_2 + H_2O$ . Grüner Niederschlag. Krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, die Krystallwasser und Alkohol enthalten (FRIEDEL, SILVA, B. 6, 826; vgl. BUT., A. 173, 370). —  $AgC_5H_9O_2$ . Blättchen (aus Wasser) (BUT., A. 165, 327). Nadeln (aus Alkohol) (BUT., A. 173, 370). Löslichkeit in Wasser zwischen  $0^\circ$  und  $80^\circ$ : STIASNY, M. 12, 601. —  $Mg(C_5H_9O_2)_2 + 8H_2O$ . Rhombische (JEROFEJEV, A. 173, 364). Tafeln (BUT., A. 173, 363). —  $Ca(C_5H_9O_2)_2$ . Krystallisiert mit 5 Mol. Wasser (BUT., A. 173, 362; LANDAU, M. 14, 716), mit 4 Mol. Wasser (FRIED., SIL., B. 6, 826; POMERANZ, M. 18, 580). Löslichkeit in Wasser zwischen  $1^\circ$  und  $78,5^\circ$ : LANDAU, M. 14, 717. —  $Sr(C_5H_9O_2)_2 + 5H_2O$ . Prismen (BUT., A. 173, 362). —  $Ba(C_5H_9O_2)_2 + 5H_2O$ . Nadeln oder Prismen (BUT., A. 165, 326; 173, 361). Löslichkeit in Wasser zwischen  $0^\circ$  und  $80^\circ$ : LANDAU. —  $Zn(C_5H_9O_2)_2 + H_2O$ . Schuppen. Die wäßr. Lösung enthält bei  $20^\circ$  etwa 1,7% wasserfreies Salz. Ziemlich löslich in Alkohol. Beim Erwärmen der wäßr. Lösung scheidet sich ein basisches Salz ab (BUT., A. 173, 365). —  $H \cdot O \cdot ZnC_5H_9O_2$ . Krystallpulver (BUT., A. 173, 367). —  $Pb(C_5H_9O_2)_2 + C_5H_{10}O_2$ . Nadeln (BUT., A. 173, 369). —  $Pb(C_5H_9O_2)_2$ . Prismatische Krystalle. Löslich in kaltem Wasser unter teilweiser Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Äther. Beim Kochen mit Wasser entstehen basische Salze (BUT., A. 173, 367).

Isobutylendisulfonsäure  $C_4H_{10}O_6S_2 = CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot SO_3H_2$  oder  $HO_3S \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot SO_3H$  oder  $CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH(SO_3H)_2$  oder  $(CH_3)_2C \cdot C(SO_3H)_2$ . B. Beim Erwärmen von Trimethyllessigsäure mit konz. Schwefelsäure auf 105–110° (BISTRZYCKI, MAURON, B. 40, 4374). — Rhombenförmige oder sechseckige Tafeln. F: 63–64°. Entfärbt rasch Bromwasser sowie Kaliumpermanganatlösung. —  $(NH_4)_2C_4H_8O_6S_2$ . Tafeln. Zersetzt sich bei 248–251°. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol, leicht in Wasser. —  $K_2C_4H_8O_6S_2$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — Ba-Salz. Wasserhaltige Krystalle (aus wäbr. Alkohol). —  $PbC_4H_8O_6S_2 + 2H_2O$ . Vierseitige Tafeln und Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser.

**Methylester**  $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Kp: 100–102° (BUTLEROW, A. 173, 372).

**Äthylester**  $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Kp: 118,5° (korr.); D°: 0,875 (BUTLEROW, A. 173, 372). — Läßt sich durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak nicht in das Amid verwandeln (BANNOW; vgl. E. FISCHER, DILTHEY, B. 35, 856).

**Trimethylcarbinester**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$ . Kp: 134–135° (korr.) (BUTLEROW, A. 173, 372).

**tert.-Butyl-carbin-ester**  $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ . B. Neben anderen Produkten bei der Reduktion eines Gemisches von Trimethyllessigsäure und Trimethyllessigsäurechlorid mittels Natriumamalgams (TISSIER, C. r. 112, 1066; A. ch. 6 [29], 370). Aus tert.-Butyl-carbinol mit Natriumdichromat und Schwefelsäure, neben anderen Produkten (SAMEC, A. 351, 261). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Kp: 165° (S.), 162° bis 164° (T., A. ch. [6] 29, 371). D°: 0,86078 (T.).

**Anhydrid**  $C_{10}H_{18}O_3 = [(CH_3)_3C \cdot CO]_2O$ . Kp: 190° (BUTLEROW, A. 173, 374).

**Chlorid**  $C_5H_9OCl = (CH_3)_3C \cdot COCl$ . B. Man gibt zu 1 Mol.-Gew. Trimethyllessigsäure allmählich 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid, setzt zu dem erhaltenen Gemisch von Trimethyllessigsäurechlorid und Phosphoroxychlorid 2 Mol.-Gew. trocknes trimethyllessigsaures Kalium und destilliert (BUTLEROW, A. 173, 373). Aus Trimethyllessigsäure und Thionylchlorid (H. MEYER, M. 27, 36). — Kp: 105–106° (BUT.).

**Amid**  $C_5H_{11}ON = (CH_3)_3C \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man erhitzt trimethyllessigsaures Ammonium im geschlossenen Rohr auf 220–230° (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 6, 238). Aus Trimethyllessigsäureanhydrid und alkoholischem Ammoniak (BUTLEROW, A. 173, 374). Aus Trimethyllessigsäurechlorid und wäbr. Ammoniak (SCHEUBLE, LÖBL, M. 25, 1095; vgl. ASCHAN, B. 31, 2344). Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Trimethyllessigsäurechlorid (H. MEYER, M. 27, 36). Man kocht Trimethylacetophenon mit Natriumamid in Benzol und versetzt die entstandene Lösung tropfenweise mit Wasser (HALLER, BAUER, C. r. 148, 129). — Nadeln (aus Wasser). Tafeln (aus Alkohol). F: 153–154° (FR., KL.), 155–156° (HA., BA.). Kp<sub>766,5</sub>: ca. 212° (FR., KL.). Sehr wenig löslich in Benzol (HA., BA.). — Gibt mit Natrium und Äthylalkohol oder sek.-Octylalkohol Trimethyläthylamin und wenig tert.-Butyl-carbinol (SCH., L., M. 25, 1096, 1099).

**Trimethylacetiminoäthyläther**  $C_7H_{15}ON = (CH_3)_3C \cdot C(NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Trimethylacetnitril in absol. Alkohol bei 0° (FREUND, LENZE, B. 24, 2155). —  $C_7H_{15}ON + HCl$ . Nadeln. F: 118–119° (F., L.).

**Dimethylpropannitril, Trimethyllessigsäurenitril, Trimethylacetnitril**  $C_5H_9N = (CH_3)_3C \cdot CN$ . B. Beim Hinzufügen von tert.-Butyl-jodid zu Mercuricyanid (BUTLEROW, A. 165, 323). Beim Erhitzen von Trimethyllessigsäureamid mit Phosphorsäureanhydrid (BUT., A. 173, 374). — Darst. Man läßt 110 Tle.  $K_2[Hg(CN)_4]$ , 100 Tle.  $(CH_3)_3Cl$  und 75 Tle. trocknes Talkpulver 2–3 Tage lang bei höchstens 5° stehen und destilliert dann mit Wasserdampf (BUTLEROW, A. 170, 154). — Krystallinische Masse. F: 15–16°; Kp: 105–106° (BUT., A. 170, 156).

**Trimethylacetamidoxim**  $C_5H_{11}ON_2 = (CH_3)_3C \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot OH$ . B. Aus Trimethylacetnitril mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumäthylat bei 55° (FREUND, LENZE, B. 24, 2154). — Krystalle. F: 115–116°.

**3-Brom-2,2-dimethyl-propansäure-(1), Brom-trimethyllessigsäure, Brompivalinsäure**  $C_5H_9O_2Br = CH_2Br \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Oxypivalinsäure und Phosphorpentabromid (BLAISE, MARCILLY, Bl. [3] 31, 155). Man erhitzt 15 g Oxypivalinsäure mit der 5–6-fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure, die bei 0° gesättigt ist, 8–10 Stunden auf 80° und weitere 10 Stunden auf 100° (KOH, SCHMIDT, M. 28, 1056). — Schuppen

(aus Ligroin). F: 47° (K., SCH.), 40,5–41° (BL., M.). Kp<sub>33</sub>: 143–145° (BL., M.). Meist leicht löslich (BL., M.).

**Äthylester**  $C_7H_{13}O_2Br = (H_2Br \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Esterifizierung der freien Säure (BLAISE, MARCILLY, *Bl.* [3] 31, 158). Aus Oxypivalinsäureäthylester und Phosphorpentabromid (BL., *C. r.* 134, 552; BL., M., *Bl.* [3] 31, 158). — Kp<sub>11</sub>: 73°; Kp<sub>15</sub>: 79°; Kp<sub>19–20</sub>: 83–84°; Kp<sub>25</sub>: 89–90° (BL., M.). — Durch Einw. von Alkalien wird Oxypivalinsäure gebildet (BL., *C. r.* 134, 1115).

**3-Jod-2,2-dimethyl-propansäure-(I), Jod-trimethylessigsäure, Jodpivalinsäure**  $C_5H_9O_2I = CH_2I \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Man kocht Oxypivalinsäure 8 Stunden mit der 10-fachen Gewichtsmenge Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und mit etwas amorphem Phosphor (KOH, SCHMIDT, *M.* 28, 1057). — Säulen (aus Petroläther). F: 54°. Sublimierbar.

## 6. Carbonsäuren $C_6H_{12}O_2$ .

1. **Hexansäure, Pentan- $\alpha$ -carbonsäure, Normalcapronsäure, n-Capronsäure**  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ .

a) Individuelle n-Capronsäure. B. Bei der Einw. von Natriumamalgam auf  $\gamma$ -Brom- oder  $\gamma$ -Jod-capronsäure in Wasser unter zeitweiser Neutralisation des freien Alkalis durch verdünnte Schwefelsäure (FITTIG, *A.* 200, 48). Durch Oxydation des n-Hexylalkohols mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 163, 199). Durch Belichtung einer wäbr. Lösung von Cyclohexanon, neben Hexen-(1)-al-(6) (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 17 I, 180; *B.* 41, 1072). Man erhitzt n-Amylbromid- oder -jodid mit Kaliumcyanid in 85%igem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 105° und verseift das entstandene Nitril durch KOH in siedender wäbr.-alkoh. Lösung (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 75). Der Äthylester entsteht neben wenig Adipinsäureester, wenn man ein Gemisch von Kaliumäthylsuccinat  $KO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und Kaliumbutyrat in wäbr. Lösung als Anodenlösung elektrolysiert; als Kathodenlösung benutzt man eine konz. Lösung von Kaliumcarbonat, die man durch Einleiten von Kohlensäure neutral hält (v. MILLER, HOFER, *B.* 28, 2434). Durch Spaltung des aus n-Butyljodid und Natriumacetessigester erhältlichen Butylacetessigesters (GARTENMEISTER, *A.* 233, 277). Neben Önanthsäure beim Eintragen von 1 Liter Ricinusöl in ein abgekühltes Gemisch aus 2 Liter Salpetersäure, 500 ccm konz. Schwefelsäure und 2 Liter Wasser (TRIPIER, *C. r.* 117, 282). Neben Önanthsäure, Önanthol und höheren Alkoholen beim Einleiten von Luft in Ricinusöl bei 160° (Chem. Fabr. Flörsheim, D. R. P. 167137; *C.* 1906 I, 796). — Ölige Flüssigkeit von schwachem, unangenehmem Geruch. Erstarrt in einer Kältemischung zu einer weißen Krystallmasse. F: –1,5° (FITTIG, *A.* 200, 49), –1,5° bis –2° (GART., *A.* 233, 277). Kp: 205° (korr.) (FITTIG), 204,2° (GART.); Kp<sub>738,5</sub>: 204,5° bis 205° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 75). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9453 (GART.); D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,9449; D<sub>20</sub><sup>25</sup>: 0,9294; D<sub>20</sub><sup>30</sup>: 0,9172; D<sub>20</sub><sup>35</sup>: 0,8947 (LIEBEN, ROSSI). Mischet sich nicht mit Wasser (L., R.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,41635 (SCHEIL, *R.* 18, 183). Molekulare Verbrennungswärme für flüssige Capronsäure bei konstantem Druck: 839,6 Cal. (E. FISCHER, WREDE, *C.* 1904 I, 1548). — Bei der elektrolytischen Oxydation des Kaliumsalzes entstehen n-Decan, n-Amyl-capronat, n-Amylalkohol, Penten-(1), Spuren eines Aldehyds und wahrscheinlich Isopropyläthylen (PETERSEN, *Ph. Ch.* 33, 317). —  $KC_6H_{11}O_2$ . Blätter (aus absolutem Alkohol) (WAHLFORSS, *B.* 22 Ref., 438). —  $AgC_6H_{11}O_2$ . Flocken. Schwer löslich in heißem Wasser (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 200; FITTIG, *A.* 200, 51). —  $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$ . Blättchen. 100 Tle. der bei 18,5° gesättigten, wäbr. Lösung enthalten 2,707 Tle. wasserfreies Salz (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 118). 100 Tle. der wäbr. Lösung enthalten bei 18° 2,5 Tle. wasserfreies Salz (FL., *A.* 200, 50). Löslichkeit in Wasser von 0–100°: LUMSDEN, *Soc.* 81, 358. —  $Ba(C_6H_{11}O_2)_2$ . Undeutlich krystallinisch. 100 Tle. der bei 18,5° gesättigten wäbr. Lösung enthalten 8,4967 Tle. wasserfreies Salz (L., R., *A.* 165, 122). —  $Ba(C_5H_{11}O_2)_2 + H_2O$ . Blättchen oder Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol (FR., *Z.*, *A.* 163, 200).

b) Gärungscapronsäure (wohl wesentlich n-Capronsäure, jedoch vielleicht Isomere enthaltend; vgl. NEUBERG, REWALD, *C.* 1908 I, 1926). B. Bei der sogenannten „Buttersäuregärung“ (vgl. Buttersäure, S. 265) von Kohlenhydraten (Zucker, Stärke) (STICHT, *J.* 1868, 522; LINNEMANN, *A.* 160, 225; GRILLONE, *A.* 165, 127; LIEBEN, *A.* 170, 89). Bei der Vergärung von Äthylalkohol oder Glycerin mit Fleisch in Gegenwart von Kreide (VON SENS) (BÉCHAMP, *J.* 1868, 430; 1869, 308). Bei der Gärung von Weizenkleie in Gegenwart von Haut- oder Lederschnitteln und Kreide (FREUND, *J. pr.* [2] 3, 224). — *Darst.* Man fraktioniert Gärungsbuttersäure, wäscht die oberhalb 180° siedenden Anteile wiederholt mit je 6 Volumen Wasser, um die Buttersäure zu entfernen und fraktioniert nochmals (LIEBEN, *A.* 170, 91); man führt die so erhaltene Säure mittels absoluten Alkohols und konz. Schwefelsäure bei

Zimmertemperatur in den Äthylester über und verseift diesen durch Kochen mit wäbr. Kalilauge (REITTER, *Ph. Ch.* **36**, 137).

Flüssig. Erstarrt beim Abkühlen auf  $-18^\circ$  zu einer weißen Krystallmasse, die bei  $-2^\circ$  wieder völlig geschmolzen ist (FREUND, *J. pr.* [2] **3**, 232).  $F$ :  $-1,5^\circ$  (ZANDER, *A.* **224**, 67). —  $Kp_{746}$ :  $205^\circ$  (LIEBEN, *A.* **170**, 92);  $Kp_{759}$ :  $204,6-205,6^\circ$  (LIEBEN, JANECEK, *A.* **187**, 128);  $Kp_{760}$ :  $204,5-205^\circ$  (ZANDER). Siedepunkt bei verschiedenen Drucken: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* **13**, 40. —  $D_0$ : 0,9446 (ZANDER);  $D_5$ : 0,94506;  $D_{20}^0$ : 0,9289;  $D_{20}^0$ : 0,917 (LI., *A.* **187**, 127 Anm.). Ausdehnung: ZANDER, *A.* **224**, 67. — Oberflächenspannung wäbr. Lösungen: VON SCHISCHKOWSKI, *Ph. Ch.* **64**, 385. Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* **83**, 1428. — Molekulare Verbrennungswärme für flüssige Capronsäure bei konst. Vol.: 837,6 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 111), bei konst. Druck: 830,209 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] **25**, 140). — Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $1,45 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* **3**, 176),  $1,38 \times 10^{-5}$  (FRANKE, *Ph. Ch.* **16**, 485),  $1,46 \times 10^{-5}$  (BILLITZER, *M.* **20**, 676),  $1,47 \times 10^{-5}$  (DRUCKER, *Ph. Ch.* **52**, 643). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 330. Grad der Farbveränderung von Methylorangelösung als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 156. Neutralisationswärme: GAL, WERNER, *Bl.* [2] **46**, 802.

Bei der Elektrolyse mit Wechselströmen (70maliger Polwechsel in der Sekunde) einer (mit Magnesiumdicarbonat versetzten) wäbr. Lösung von Magnesiumcapronat entstehen Buttersäure, Valeriansäure, eine Oxycapronsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure (DRECHSEL, *J. pr.* [2] **34**, 135). Beim Kochen mit starker Salpetersäure werden Essigsäure und Bernsteinsäure gebildet (ERLENMEYER, *A.* **180**, 215). Capronsäures Silber gibt beim Erwärmen mit 1 At.-Gew. Jod auf  $100^\circ$  AgI,  $CO_2$  und n-Amyl-capronat  $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$  (SIMONINI, *M.* **13**, 323). Beim Erwärmen von capronsäurem Silber mit Jod in hochsiedendem Petroläther auf  $80^\circ$  entsteht eine krystallisierende Verbindung  $(CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2O + AgOI)$ , die durch Wasser in AgI,  $AgIO_3$  und Capronsäure zerlegt wird (SIMONINI, *M.* **14**, 89). Erwärmt man die aus capronsäurem Silber und Jod in Petroläther erhaltene Lösung mit einer Lösung von gewöhnlichem Phosphor in Petroläther und wenig Schwefelkohlenstoff, so erhält man wenig Capronsäureanhydrid neben n-Amyl-capronat (SIM., *M.* **14**, 91). Capronsäure spaltet beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure von  $160^\circ$  an geringe Mengen Kohlenoxyd ab (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* **41**, 1670). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Alkohol in Gegenwart von HCl bei gewöhnlicher Temperatur: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* **93**, 213.

Capronsäure gibt im Gegensatz zu Buttersäure und Isovaleriansäure mit einer Lösung von essigsäurem Zink einen krystallinischen Niederschlag (FREUND, *J. pr.* [2] **3**, 232). — Natriumsalz. Löslichkeit in Aceton in der Wärme ca. 0,06% (HOLZMANN, *Ar.* **236**, 435). —  $Cu(C_6H_{11}O_2)_2$ . Dunkelgrüne Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (FREUND, *J. pr.* [2] **3**, 233). —  $AgC_6H_{11}O_2$ . Flocken. 100 Tle. Wasser lösen bei  $13^\circ$  0,0934 Tle. (KEPPICH, *M.* **9**, 591), bei  $12^\circ$  0,0968 Tle. wasserfreies Salz (ALTSCHUL, *M.* **17**, 569). —  $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$ . Blättchen. 100 Tle. der wäbr. Lösung enthalten bei  $11-12^\circ$  2,36 Tle. (LIEBEN, JANECEK, *A.* **187**, 128), bei  $19,5^\circ$  2,75 Tle. (KOTTAL, *A.* **170**, 96), bei  $19-20^\circ$  2,26 Tle. (SCHULZE, LIKIERNIK, *H.* **17**, 527) und bei  $21-22^\circ$  4,428 Tle. wasserfreies Salz (GRILLONE, *A.* **165**, 133). 100 Tle. Wasser lösen bei  $14^\circ$  2,537 Tle. (KEPPICH, *M.* **9**, 593), bei  $16,5^\circ$  2,483 Tle. und bei  $47^\circ$  2,226 Tle. wasserfreies Salz (ALTSCHUL, *M.* **17**, 571). Zeigt bei  $46-48^\circ$  ein Minimum für die Löslichkeit in Wasser (A., *M.* **17**, 570). —  $Sr(C_6H_{11}O_2)_2 + 3 H_2O$ . 100 Tle. der wäbr. Lösung enthalten bei  $24^\circ$  8,89 Tle. wasserfreies Salz (KOTTAL, *A.* **170**, 97). —  $Ba(C_6H_{11}O_2)_2$ . Der Krystallwassergehalt des gärungsapronsäuren Bariums ist nicht sicher bekannt. Es wurde erhalten: wasserfrei von GRILLONE (*A.* **165**, 132), mit  $3 H_2O$  von KOTTAL (*A.* **170**, 97), mit  $\frac{1}{2} H_2O$  von LIEBEN und JANECEK (*A.* **187**, 129) und mit  $2 H_2O$  von KEPPICH (*M.* **9**, 595). Zum Wassergehalt vgl. ferner HOLZMANN, *Ar.* **236**, 415. —  $Zn(C_6H_{11}O_2)_2$ . Wasserfreie Nadeln (aus Alkohol) (FREUND, *J. pr.* [2] **3**, 232). Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser (KOTTAL, *A.* **170**, 99). 100 Tle. der wäbr. Lösung enthalten bei  $24,5^\circ$  1,03 Tle. wasserfreies Salz (Ko.). —  $Cd(C_6H_{11}O_2)_2 + 2 H_2O$ . Krystalle. 100 Tle. der wäbr. Lösung enthalten bei  $23,5^\circ$  0,96 Tle. wasserfreies Salz (Ko., *A.* **170**, 98).

c) Natürlich vorkommende oder aus Naturprodukten gewonnene Säurepräparate  $C_6H_{12}O_2$ , die wohl in der Hauptsache aus Normalcapronsäure bestehen.

Vgl. über die Capronsäure aus *Lecanora sulphurea* Schär: PATERNO, CROSA, *G.* **24** I, 304, aus dem Fruchtfleische von *Ginkgo biloba*: BÉCHAMP, *A.* **130**, 364, aus *Palmarosaöl*: GILDEMEISTER, STEPHAN, *Ar.* **234**, 328, aus der Cocosnußbutter: FEHLING, *A.* **53**, 406; OUDEMANS, *J.* **1860**, 322; WINTER, D. R. P. 170563; *C.* **1906** II, 731, aus den Blüten von *Satyrion hircinum*: CHANTARD, *J.* **1864**, 340, aus dem Holze von *Goupia tomentosa*: DUNSTAN, HENRY, *Soc.* **78**, 226, aus dem ätherischen Öl von *Pastinaca sativa*: SCHIMMEL & Co.,

C. 1909 I, 23, aus dem ätherischen Öl von *Heracleum spondylium* L.: ZINCKE, A. 152, 18; MÖSLINGER, B. 9, 999; A. 185, 35, aus der Wurzel von *Thapsia garganica* L.: CANZONERI, G. 24 II, 443.

Über Capronsäure aus dem Fuselöl aus Runkelrübenmelasse vgl.: MÜLLER, J. 1852, 499, aus Getreidefuselöl und Kartoffelfuselöl: WINDISCH, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt [Berlin] 8, 228; C. 1892 I, 894; sowie ferner STICHT, J. 1868, 523.

Über die in der Kuhbutter als Glycerinester vorkommende Capronsäure vgl. CHEVREUL, Recherches sur les corps gras [Paris 1823], S. 134; LERCH, A. 49, 220.

Über die bei der Oxydation von Fetten und Ölen entstehende Capronsäure vgl.: REDTENBACHER, A. 59, 41; SCHNEIDER, A. 70, 112; ARZBAECHER, A. 73, 203.

Über die Capronsäure aus ranzigen Fetten vgl.: SCALA, G. 38 I, 312.

Über die bei der Oxydation von Proteinen entstehende Capronsäure vgl.: GUCKELBERGER, A. 64, 70.

Über die bei der Einw. von Streptokokken auf Fibrin entstehende Capronsäure vgl.: EMMERLING, B. 30, 1863.

### *Funktionelle Derivate der Capronsäure.*

**Methylester, Methylcapronat**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Methylierung der Gärungscapronsäure (GARTENMEISTER, A. 233, 278) oder der Capronsäure aus Cocosnußbutter (FEHLING, A. 53, 407) mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Durch Erwärmen des Cocosfettes mit Methylalkohol, der 2% HCl enthält, neben anderen Produkten (HALLER, YOUSSEFIAN, C. r. 143, 805). —  $K_{P15}$ : 52–53° (H., Y.); Kp: 150° (F.); Kp: 149,5°;  $D_4^{20}$ : 0,9039; Ausdehnung: G.

**Äthylester, Äthylcapronat**  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Äthylie- rung der individuellen Capronsäure (LIEBEN, ROSSI, A. 165, 122) oder der Gärungscapron- säure (L., A. 170, 93; GARTENMEISTER, A. 233, 278) mit Alkohol und Schwefelsäure. —  $K_{P73,8}$ : 165,5–166°.  $D_4^{20}$ : 0,8890;  $D_4^{25}$ : 0,8732;  $D_4^{30}$ : 0,8594 (L., R., A. 165, 122).  $K_{P73}$ : 166,9–167,3°;  $D_4^{20}$ : 0,8898;  $D_4^{25}$ : 0,8728;  $D_4^{30}$ : 0,8596 (L., A. 170, 93).  $K_{P70}$ : 166,6°;  $D_4^{20}$ : 0,8888; Ausdehnung: GARTENMEISTER, A. 233, 279. Magnetische Rotation: PERKIN, Soc. 45, 576. — Bei der Einw. von Natrium auf die alkoholische Lösung entsteht n-Hexylalkohol (BOUVEAULT, BLANC, D. R. P. 164294; C. 1905 II, 1700). Bei der Einw. von 2 Atom-Gew. Natrium auf 1 Mol.-Gew. Ester in Gegenwart von trockenem Äther oder Benzol erhält man nach dem Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Eiswasser Capronoin  $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$  und etwas Dicaproyl (Bou., Locquin, C. r. 140, 1594, 1699 Anm.; Bl. [3] 35, 631, 633 Anm., 641). — Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, C. r. 149, 236.

**Propylester**  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Gärungscapron- säure, Propylalkohol und Schwefelsäure (GARTENMEISTER, A. 233, 279). —  $K_{P70}$ : 185,5°;  $D_4^{20}$ : 0,8844; Ausdehnung: GARTENMEISTER.

**Butylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Gärungscapron- säure, Butylalkohol und Schwefelsäure (GARTENMEISTER, A. 233, 280). —  $K_{P70}$ : 204,3°;  $D_4^{20}$ : 0,8824; Ausdehnung: GARTENMEISTER.

**n-Amylester**  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. capronsaurem Silber mit 1 At.-Gew. Jod auf 100° und schließlich auf 250° bis 260° (SIMONINI, M. 13, 323). — Flüssig. Kp: 222–227°. — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im geschlossenen Rohr auf 100° Capronsäure und n-Amyl- jodid.

**Ester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Aus Capronsäure, aktivem Amylalkohol und Schwefelsäure (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 278, 282). —  $K_{P77}$ : 212–214°;  $D_4^{20}$ : 0,859;  $n_D^{20}$ : 1,4201 (G., CH., Bl. [3] 15, 282).  $[\alpha]_D^{20}$ : +3,13° (korrigiert auf optisch reinen links- drehenden Amylalkohol durch Umrechnung) (G., Bl. [3] 25, 549).

**n-Hexylester**  $C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . B. Neben (individueller) Capronsäure bei der Oxydation von n-Hexylalkohol mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure (FRANCHIMONT, ZINCKE, A. 163, 197, 199). — Öl.  $K_{P61,17}$ : 245,6° (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,865.

**n-Heptylester**  $C_{13}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . B. Aus gärungscapron- saurem Silber und 1-Jod-heptan (GARTENMEISTER, A. 233, 280). —  $K_{P70}$ : 259,4°;  $D_4^{20}$ : 0,8769; Ausdehnung: GARTENMEISTER.

**n-Octylester**  $C_{14}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . V. Im ätherischen Öl von *Heracleum spondylium* (ZINCKE, A. 152, 18). — B. Aus gärungscapronsaurem Silber und 1-Jod-octan (GARTENMEISTER, A. 233, 281). — Öl. Kp: 268–270° (Z.);  $K_{P80}$ : 275,2°;  $D_4^{20}$ : 0,8748 (G.). Ausdehnung: GARTENMEISTER.

**Tricapronat des Glycerins, Glycerintricaproin, Tricaproin**  $C_{21}H_{38}O_6 = (CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger (individueller) Capronsäure im Vakuum beim gleichzeitigen Durchleiten eines schwachen Stromes trockner Luft (SCHEIJ, *R.* 18, 193). — Farblose, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit. Erstarrt langsam bei  $-60^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,9867. Mischt sich mit 85%igem Alkohol, Äther, Chloroform, Petroleumäther und Benzol.  $n_D^{20}$ : 1,44265.

**Acetolester der Capronsäure, Acetonylcapronat**  $C_9H_{18}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man versetzt die ätherische Lösung von Capronsäure nacheinander mit der berechneten Menge Natrium und der äquimolekularen Menge Monochloraceton, destilliert den Äther ab und erhitzt 4 Stunden auf  $120-130^\circ$  (LOCQUIN, *C. r.* 138, 127). —  $Kp_{10}$ :  $107-108^\circ$ .

**Essigsäure-capronsäure-anhydrid**  $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von n-Capronsäure mit Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, *B.* 20, 3188; vgl. *Av.*, *B.* 34, 182). — Flüssig.  $Kp$ :  $165-175^\circ$ .

**Capronsäureanhydrid**  $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von Capronsäure mit Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, *B.* 34, 182). Aus capronsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr bei  $100^\circ$  (MICHAEL, *B.* 34, 925). Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf capronsäures Barium (CHIOZZA, *A.* 86, 259). — Öl von widerlichem Geruch. Bleibt bei  $-17^\circ$  flüssig. Siedet bei  $241-243^\circ$  unter teilweiser Zersetzung;  $D_4^{17}$ : 0,9279 (NORSTEDT, WAHLFORSS, *B.* 25 Ref., 637).  $Kp$ :  $242^\circ$  bis  $245^\circ$  (*Av.*);  $Kp$ :  $254-257^\circ$  (*M.*). — Ist gegen kalte wäßr. Sodalösung sehr beständig (*Av.*).

**Hexanoylchlorid, Capronsäurechlorid, Capronylchlorid**  $C_6H_{11}OCl = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot COCl$ . *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf n-Capronsäure (H. MEYER, *M.* 22, 418). Aus Gärungscapronsäure und Phosphortrichlorid (REITTER, *Ph. Ch.* 36, 138). —  $Kp_{737,8}$ :  $154-156^\circ$  (PONZIO, DE GASPARI, *J. pr.* [2] 58, 397 Anm.);  $Kp$ :  $151-153^\circ$  (NORSTEDT, WAHLFORSS, *B.* 25 Ref., 637),  $150-153^\circ$  (REITTER, *Ph. Ch.* 36, 138).

**Hexanamid, Capronsäureamid, Capronamid**  $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Erhitzen von gärungscapronsäurem Ammonium auf  $230^\circ$  (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 983). Aus dem entsprechenden Methylester durch wäßr. Ammoniak (H. MEYER, *M.* 22, 418; 27, 43). Aus Capronsäureanhydrid durch konz. wäßr. Ammoniak (AUTENRIETH, *B.* 34, 183). — Dünne Tafeln (aus Alkohol) (KAHRS, *Z. Kr.* 40, 482);  $D$ : 0,999 (KAHRS).  $F$ :  $98^\circ$  (*Av.*),  $100^\circ$  (KELBE, *B.* 16, 1200; HOF., *B.* 17, 1411). Ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Wasser (*Av.*). Viscosität der alkoholischen Lösung: FAWSITT, *Soc.* 93, 1005. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol in einer Ausbeute von 25–30% n-Hexylalkohol neben anderen Produkten (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 138, 149). Geschwindigkeit der Hydrolyse durch Säuren: CROCKER, *Soc.* 91, 593. Die Hydrolyse durch Alkalien verläuft bimolekular (CROCKER, LOWE, *Soc.* 91, 952).

**Dicapronamid**  $C_{12}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus individueller Capronsäure und Capronitril bei  $250^\circ$  (NORSTEDT, WAHLFORSS, *B.* 25 Ref., 637). — Prismen.  $F$ :  $92,5^\circ$ . Schwer löslich in Äther.

**Hexannitril, Capronsäurenitril, Capronitril**  $C_6H_{11}N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CN$ . *B.* Aus Capronsäureamid durch Phosphorsäureanhydrid (HENRY, *C.* 1905 II, 214; *R.* 24, 350). Durch Kochen von n-Amyljodid mit Kaliumcyanid (v. BRAUN, *B.* 42, 4549). —  $Kp$ :  $160^\circ$  (v. BR.);  $Kp_{760}$ :  $162-163^\circ$  (korr.) (HE.).  $D^{18}$ : 0,8040 (GLADSTONE, *Soc.* 45, 246);  $D^{20}$ : 0,8093 (HE.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (HE.).  $n_D$ : 1,4087 (GL.);  $n_D$ : 1,41154 (HE.); Molekularrefraktion: HE. Dielektrizitätskonstante: KAHLBERG, ANTHONY, *C.* 1906 II, 1818. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 323; 9, 133.

**Capronamidoxim**  $C_6H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot OH$ . *B.* Aus dem (individuellen) Capronsäurenitril und Hydroxylamin (NORSTEDT, WAHLFORSS, *B.* 25 Ref., 637). —  $F$ :  $48^\circ$ .

**symm. Dicapronyl-hydrazin**  $C_{12}H_{24}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Capronsäureanhydrid mit Hydrazinhydratlösung (AUTENRIETH, SPIESS, *B.* 34, 189). — Blättchen (aus Alkohol).  $F$ :  $159^\circ$ .

#### Substitutionsprodukte der Capronsäure.

**5-Chlor-hexansäure-(1),  $\delta$ -Chlor-n-capronsäure**  $C_6H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Chlorid entsteht bei 2-stündigem Erwärmen von 1 Tln.  $\delta$ -Oxy-capronsäureanhydrid mit 10 Tln.  $POCl_3$  und 2 Tln.  $PCl_5$  auf  $100^\circ$  (ZELLNER, *M.* 15, 31); man führt

das Chlorid durch Kochen mit absolutem Alkohol in den Äthylester über. — Nur in Form ihres Äthylesters bekannt.

**Äthylester**  $C_8H_{15}O_2Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedet bei  $217-220^\circ$  nicht völlig unzersetzt;  $D^{20}_4$ : 1,04 (ZELLNER, *M.* 15, 32).

**6-Chlor-hexan-nitril-(1),  $\varepsilon$ -Chlor-n-capronsäurenitril**  $C_6H_{10}NCl = CH_2Cl \cdot [CH_2]_4 \cdot CN$ . *B.* Neben Benzonitril durch Erhitzen von  $\varepsilon$ -Benzoylamino-n-capronsäurenitril mit Phosphorpentachlorid und Destillation des Reaktionsproduktes (v. BRAUN, STEINDORFF, *B.* 38, 177). — Mit alkoholischem Natriumphenolat entsteht  $\varepsilon$ -Phenoxy-n-capronsäurenitril.

**2-Brom-hexansäure-(1),  $\alpha$ -Brom-n-capronsäure**  $C_6H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von Gärungscapronsäure mit Brom im geschlossenen Rohr auf  $140^\circ$  (HÜFNER, *Z.* 1868, 616; *J. pr.* [2] 1, 7; SCHULZE, LIKIERNIK, *H.* 17, 523). Aus Capronsäure, Phosphor und Brom (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2222). — Gibt beim Erhitzen mit wäßr. konz. Ammoniak  $\alpha$ -Amino-n-capronsäure (HÜ.; SCH., *L.*).

**Äthylester**  $C_8H_{16}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Anisartig riechende Flüssigkeit.  $K_p$ :  $205-210^\circ$  (HELL, LUMPF, *B.* 17, 2218);  $K_{f32}$ :  $99-102^\circ$  (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2223);  $K_{p11}$ :  $103^\circ$  (FICHTER, PFISTER, *B.* 37, 1998). — Gibt beim Erhitzen mit Chinolin auf  $185^\circ$  (F., PF., *B.* 37, 1998) oder mit Diäthylanilin (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 828) Hexen-(2)-säure-(1)-äthylester; daneben entsteht bei der Einw. von Chinolin etwas Hexen-(3)-säure-(1)-äthylester (F., PF.). Beim Kochen mit alkoholischem Kaliumnatriumcyanid entsteht das Mononitril der n-Butyl-malonsäure (H., *L.*, *B.* 17, 2218).

**3-Brom-hexansäure-(1),  $\beta$ -Brom-n-capronsäure**  $C_6H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Hexen-(2)-säure-(1) mit überschüssiger, bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, BAKER, *A.* 283, 122). — Nadeln.  $F$ :  $34,5-35^\circ$ . Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in  $\beta$ -Oxy-capronsäure, Hexen-(2)-säure-(1), wenig Hexen-(3)-säure-(1) und ein Amylen.

**4-Brom-hexansäure-(1),  $\gamma$ -Brom-n-capronsäure**  $C_6H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Vermischen gleicher Volume Hexen-(3)-säure-(1) und bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, A. 200, 42). Aus Isohydrosorbinsäure (Syst. No. 163) und HBr (HJELT, *B.* 15, 618). — Schweres Öl von angenehmem Geruche. Wird bei  $-18^\circ$  nicht fest. Nicht destillierbar. — Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in n-Capronsäure über (F., A. 200, 48). Gibt beim Kochen mit Wasser oder beim Stehen mit Sodalösung HBr, das Lacton der  $\gamma$ -Oxy-capronsäure  $\begin{matrix} H_2C & - & CH_2 \\ | & & | \\ OC & - & O \cdot CH \cdot C_2H_5 \end{matrix}$  und wenig Isohydrosorbinsäure (F., A. 200, 51; 208, 67; HJELT, *B.* 15, 617). Auch durch alkoholisches oder wäßr. Ammoniak entsteht das Lacton der  $\gamma$ -Oxy-capronsäure (F., A. 208, 71).

**2,3-Dibrom-hexansäure-(1),  $\alpha, \beta$ -Dibrom-n-capronsäure**  $C_6H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Eintropfen von 2,61 g Brom, gelöst in 13 g Schwefelkohlenstoff, in die Lösung von 1,86 g Hexen-(2)-säure-(1) in 10 g Schwefelkohlenstoff unter Kühlung und am Licht (FITTIG, BAKER, *A.* 283, 121). — Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff).  $F$ :  $70,5-71,5^\circ$ . Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Ligroin.

**3,4-Dibrom-hexansäure-(1),  $\beta, \gamma$ -Dibrom-n-capronsäure, Isodibromcapronsäure, Hydrosorbinsäuredibromid**  $C_6H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Hexen-(3)-säure-(1) und Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 314; F., A. 200, 45). — Zähflüssigkeit. Unlöslich in Wasser (F., B.). — Gibt mit alkoholischer Kalilauge Sorbinsäure (Syst. No. 164) (F., B.). Verliert schon bei  $50^\circ$  Bromwasserstoff (F., A. 200, 46). Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in HBr, das Lacton der

Isodioxy-capronsäure  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \\ | & & | \\ O & - & CO \end{matrix}$  (Syst. No. 2506) und Homolävulinsäure  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 281) (F., A. 268, 67).

**x,x-Dibrom-hexansäure, x,x-Dibrom-n-capronsäure**  $C_6H_{10}O_2Br_2$ . *B.* Aus Sorbinsäure (Syst. No. 164) und rauchender Bromwasserstoffsäure (FITTIG, A. 200, 44). — Kristalle (aus Schwefelkohlenstoff).  $F$ :  $68^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol (F.). — Beim Erhitzen mit Wasser oder Sodalösung im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  wird Sorbinsäure regeneriert (F., A. 200, 55). Daneben entsteht ein Lacton, das bei der Oxydation Oxalsäure und Bernsteinsäure liefert (HJELT, *B.* 15, 620).

**2,3,4,5-Tetrabrom-hexansäure-(1),  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetrabrom-n-capronsäure, Sorbinsäure-tetrabromid**  $C_6H_8O_2Br_4 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Sorbinsäure und Brom (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 323). — *Darst.* Man übergießt 1 Tl. Sorbinsäure

mit 10 Tln. Schwefelkohlenstoff und trägt allmählich 1,43 Tle. Brom ein; die nach mehrstündigem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus wäbr. Alkohol umkrystallisiert (KACHEL, FITTIG, A. 168, 277). — Monokline (KÖBIG; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 454) Krystalle (aus Alkohol).  $F: 183^\circ$  (F., B.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (F., B.). — Durch Natriumamalgam entsteht Sorbinsäure und dann Hydro-sorbinsäure (K., F., A. 168, 284). Wird von Wasser bei  $100^\circ$  nicht zersetzt, leicht aber von Alkalien (F., A. 200, 58). Beim Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat entweicht Acrolein (?) (K., F., A. 168, 283). — Die Salze krystallisieren gut, zersetzen sich aber beim Kochen mit Wasser in Metallbromid und freie Tetrabromcapronsäure (K., F., A. 168, 279, 281). —  $NaC_6H_7O_2Br_4 + 2H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in konz. Sodalösung (K., F., A. 168, 279). —  $Ca(C_6H_7O_2Br_4)_2 + 7H_2O$ . Blättchen (K., F., A. 168, 281). —  $Ba(C_6H_7O_2Br_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen. In kaltem Wasser viel leichter löslich als das Calciumsalz (K., F., A. 168, 280).

**4-Jod-hexansäure-(1),  $\gamma$ -Jod-n-capronsäure**  $C_6H_{11}O_2I = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Vermischen von 1 Vol. Hexen-(3)-säure-(1) mit  $1\frac{1}{2}$  Vol. bei  $0^\circ$  gesättigter Jodwasserstoffsäure (FITTIG, A. 200, 44). — Öl. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in n-Capronsäure über.

Dieselbe Säure scheint bei der Einw. von HI auf Sorbinsäure  $C_6H_8O_2$  zu entstehen (F., A. 200, 46).

**2,2-Diod-hexanamid-(1),  $\alpha,\alpha$ -Diod-n-capronsäureamid**  $C_6H_{11}ONI_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Diazocapronsäureäthylester durch Einw. von Jod und Ammoniak (CURTIUS, MÜLLER, B. 37, 1275). — Hellgelbe Nadelchen. Sehr wenig löslich in Wasser.

**2-Nitroso-hexansäure-(1)-äthylester,  $\alpha$ -Nitroso-n-capronsäureäthylester, Butylnitrosoessigsäureäthylester**  $C_6H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von salpetriger Säure (aus Arsenik + konz. Salpetersäure) in eisgekühlten Butylacetessigsäureäthylester (J. SCHMIDT, WIDMANN, B. 42, 1897). — Dunkelblaue, leicht flüchtige Flüssigkeit von scharfem Geruch.  $D_4^{20}: 1,24$ . Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol.  $n_D^{20}: 1,6251$ . — Hält sich in Benzol lange unverändert. Polymerisiert sich beim Stehen allmählich zu dimolekularem, flüssigem, farblosem Ester. Wird durch Wasserstoffsuperoxyd zum  $\alpha$ -Nitro-n-capronsäureäthylester oxydiert.

**2-Nitro-hexansäure-(1)-äthylester,  $\alpha$ -Nitro-n-capronsäureäthylester, Butylnitroessigsäureäthylester**  $C_6H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem  $\alpha$ -Nitroso-n-capronsäureäthylester durch  $10\%$ iges Wasserstoffsuperoxyd in verdünnter Schwefelsäure (J. SCHMIDT, WIDMANN, B. 42, 1897). — Gelbes Öl von eigentümlichem, stechendem Geruch. Verpufft bei raschem Erhitzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol.

**2. 2-Methyl-pentansäure-(1), Pentan- $\beta$ -carbonsäure, Methylpropyleessigsäure**  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Das Nitril entsteht beim Erhitzen von Methylpropylcarbinjodid mit Kaliumcyanid in Alkohol auf  $110-120^\circ$ ; man verseift das Nitril durch Kali (SAIZEW, A. 193, 349). Die Säure entsteht bei der Oxydation von Methylpropylcarbinol  $C_3H_7 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$  (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 37) oder von Methylpropylacetaldehyd mit Chromsäuregemisch (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 25). Bei der Reduktion von Methyläthylacrylsäure  $C_2H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$  mit HI bei  $150-160^\circ$  oder mit  $Zn + HBr$  bei gewöhnlicher Temperatur (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 73). Beim Erhitzen des Lactons der  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-valeriansäure  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew.: 1,7) und rotem Phosphor auf  $200^\circ$  (LIEBERMANN, SCHEIBLER, B. 16, 1823). Entsteht daher auch bei der Einw. von siedender konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf Saccharin (Syst. No. 2548) (L., SCH., B. 16, 1822) oder auf Isosaccharin (KILIANI, B. 18, 632). Beim Behandeln von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-valeriansäure  $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  mit  $P_2I_4$  und Wasser (HANTZSCH, WOHLBRÜCK, B. 20, 1321). Bei 4-stündigem Erhitzen von 10 Tln. Methylpropylacetessigester mit 20 Tln. KOH, 3 Tln. Wasser und 3 Tln. Alkohol (LIEBERMANN, KLEEMANN, B. 17, 919). Bei der trocknen Destillation von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -propyl-buttersäure (JONES, A. 226, 291). Bei der Destillation von Methylpropylmalonsäure (STIASSNY, M. 12, 594). Bei der trocknen Destillation des Fichtenharzes, findet sich daher in der „Harzessenz“ (KELBE, WARTH, B. 15, 308). —  $Kp_{748}: 193^\circ$  (korr.);  $D_4^{20}: 0,9414$ ;  $D_4^{20}: 0,9279$  (SAIZEW, A. 193, 351).

Wasser löst 0,57% Säure bei 17° (KEL., WA., B. 15, 309). Inaktiv (LIEBERMANN, KLEEMANN, B. 17, 919). —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ . Dunkelgrüner Niederschlag. Das trockne Salz verbrennt explosionsartig (KELBE, WARTH, B. 15, 310). —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 2\text{CuO}$ . Hellgrüner Niederschlag (KEL., WA., B. 15, 311). —  $\text{AgC}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$ . Nadeln. 1 Tl. löst sich in 215,6 Tln. Wasser von 20° und in 111,8 Tln. Wasser von 100° (SAIZEW, A. 193, 354); Löslichkeit in Wasser zwischen 1° und 77°: STIASNY, M. 12, 596. —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ . Wasserfreie Prismen (aus absolutem Alkohol) (SAL., A. 193, 357; KEL., WA., B. 15, 309; HANTZSCH, WOHLBRÜCK, B. 20, 1322). Krystallisiert aus Wasser mit schwankendem Wassergehalt, und zwar mit 1 Mol. Wasser (SAL., J. pr. [2] 23, 293; KEL., WA., B. 15, 309; LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 38), mit  $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser (KEL., WA., B. 15, 309), mit 3 Mol. Wasser (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 75; STL., M. 12, 597), mit 4 Mol. Wasser (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 38), mit 5 Mol. Wasser (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 27) und mit 8 Mol. Wasser (KILIANI, B. 18, 633). 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 11,81 Tle., bei 50° 7,5 Tle. und bei 100° 7,56 Tle. Salz (KEL., WA., B. 15, 310). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 18,5° 23,89 Tle. wasserfreies Salz (SAL., J. pr. [2] 23, 293). Löslichkeit in Wasser zwischen 1° und 77,5°: STL., M. 12, 599. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ . Amorphe, gummiartige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SAL., A. 193, 356). —  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ . Nadeln. F: 72° (KEL., WA., B. 15, 310). —  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ . Krystalle (KEL., WA., B. 15, 311). —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (?). Nadeln (SAL., A. 193, 358). Tafeln. F: 43° (LIEBERMANN, SCHEIBLER, B. 16, 1824). Schwer löslich in Wasser (LIEBERMANN, SCHEIBLER, B. 16, 1824), löslich in absolutem Äther (LIEBERMANN, KLEEMANN, B. 17, 920).

Äthylester  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .  $K_{p_{751,5}}: 153^\circ$  (korr.);  $D_0: 0,8816$ ;  $D_p: 0,8670$  (SAIZEW, A. 193, 352).

Ester des Methylpropylcarbincarbinols  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Bei der Oxydation von Methylpropylcarbincarbinol mit Chromsäuregemisch (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 35). — Schwach riechendes Öl.  $K_p: 223,5^\circ$  (korr.) bei 744,5 mm. — Wird durch Kalkmilch nur schwer verseift.

2-Methyl-pentanamid-(1), Methylpropylacetamid  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Durch Erhitzen des Äthylesters mit alkoholischem Ammoniak (KELBE, WARTH, B. 15, 311). — Nadeln (aus Wasser). F: 95°. Leicht löslich in kaltem Wasser. —  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ON})_2$ . Nadeln. F: 158° (K., W.).

2-Brom-2-methyl-pentansäure-(1),  $\beta$ -Brom-pentan- $\beta$ -carbonsäure, Methyl-propyl-bromessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Methylpropylmalonsäure und Brom bei 160–180° (KALLE & Co., D. R. P. 175585; C. 1906 II, 1693). —  $K_p: 204-205^\circ$ .

Äthylester  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Flüssig.  $K_{p_{25}}: 101^\circ$  (BLAISE, LUTTINGER, Bl. [3] 33, 828). Liefert beim Erhitzen mit Diäthylanilin  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrylsäureäthylester.

Amid  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ONBr} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Durch Erhitzen des methylpropyl-bromessigsäuren Ammoniums im Vakuum auf 110° (KALLE & Co., D. R. P. 170629; C. 1906 I, 1807). Aus Methyl-propyl-bromessigsäure-äthylester in Alkohol mittels wäßr. Ammoniak (K. & Co., D. R. P. 170629; C. 1906 I, 1807). Aus Methyl-propyl-bromacetylchlorid und Ammoniak (K. & Co., D. R. P. 165281; C. 1905 II, 1753). — Öl. In Chloroform, Benzol und Äther leicht löslich, in Wasser und in Ligroin schwer löslich.

2,3-Dibrom-2-methyl-pentan-säure-(1),  $\beta,\gamma$ -Dibrom-pentan- $\beta$ -carbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Versetzen einer Lösung von Methyläthylacrylsäure in Schwefelkohlenstoff mit Brom (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 77). — Monokline (v. LANG, M. 4, 78) Krystalle (aus Äther). F: 97,6° (korr.). Sehr leicht löslich in Äther. — Liefert mit Natriumamalgam Methyläthylacrylsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° in  $\text{CO}_2$ , HBr, Methyläthylacrylsäure, 2-Methyl-pentandiol-(2,3)-säure-(1), Methylpropylketon und  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$  ( $K_p: 110-115^\circ$ ).

3. 2-Methyl-pentansäure-(5), Isobutylelessigsäure,  $\gamma$ -Methyl-valeriansäure, Isocaproonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen des Isocapronitrils mit alkoholischem Kali (FRANKLAND, KOLBE, A. 65, 303; BRAZIER, GOSSLETH, A. 75, 256; ROSSI, A. 133, 176). Bei der Oxydation von 2-Methyl-pentanol-(5) durch alkal. Kaliumpermanganatlösung (FOURNIER, C. r. 144, 333; vgl. Bl. [4] 5, 920). Beim Erhitzen

von Isocaprolacton  $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ (\text{CH}_2)_4\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{array}$  (vgl. BREDT, FITTIG, A. 200, 259) mit rauchender Jod-

wasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 180–190° (FITTIG, MIELOK, A. 180, 57; FITTIG, RÜHLMANN, A. 226, 347). Beim Erhitzen von Leucin mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140–150° (HÜFNER, Z. 1868, 331). Bei der Einw. von Kohler dioxyd auf Isoamylnatrium (WANKLYN, SCHENK, A. Spl. 6, 120). Beim Einleiten von Kohler dioxyd in ein Gemisch von Natrium und Quecksilber-diisoamyl in siedendem Äther (SCHORIGIN, B. 41, 2722). Aus Natriumisobutylat und Äthylacetanilid  $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$  bei 190–200° (NEF, A. 318, 146). Der Äthylester entsteht, wenn man ein Gemisch von Kaliumäthylsuccinat  $KO_2C \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und Kaliumisobutyrat in wäßr. Lösung als Anodenlösung elektrolysiert; als Kathodenlösung benutzt man eine konz. Kaliumcarbonatlösung, die man durch Einleiten von  $CO_2$  neutral hält (v. MILLER, HOFER, B. 28, 2435). Das Bariumsalz entsteht durch Spaltung von Isobutylacetessigester mit Barytwasser (ROHN, A. 190, 316). — Darst. Durch Destillation von Isobutylmalonsäure (KÖNIG, M. 15, 20; BENTLEY, PERKIN, Soc. 73, 48). Man löst 280 g Kaliumcyanid in 300 ccm heißem Wasser, fügt 1250 ccm Alkohol und 636 g Isoamylbromid hinzu und kocht 24 Stunden. Die Lösung gießt man vom ausgeschiedenen Kaliumbromid ab, kocht sie 24 Stunden mit 350 g Kaliumhydroxyd und dampft nach der Zugabe von Wasser zur Entfernung des Alkohols ein; man säuert die rückständige Lösung mit 400 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:1) an und destilliert die sich abscheidende Isocaprönsäure (NOYES, Am. Soc. 23, 393).

Farbloses, unangenehm riechendes Öl. Erstarrt nicht bei –18° (FITTIG, MIELOK, A. 180, 59). F: –35° (KAHLBAUM, Ph. Ch. 13, 48).  $Kp_{735}$ : 199,7° (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 76 Anm.);  $Kp$ : 200–201° (BENTLEY, PERKIN, Soc. 73, 49), 207,7° (korr.) (KAHLBAUM, Ph. Ch. 13, 48);  $Kp_{15}$ : 94° (FOURNIER, Bl. [4] 5, 924);  $Kp_{13}$ : 101–102° (NEF, A. 318, 147). Dampfdruck bei verschiedenen Temperaturen: KAHLBAUM, Ph. Ch. 13, 48; 26, 594. Oberflächenspannung wäßr. Lösungen: von SCHISCHKOWSKI, Ph. Ch. 64, 385. Molekulare Verbrennungswärme (flüssig): 837,5 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 108). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, J. pr. [2] 32, 320. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,53 \times 10^{-5}$  (BILLITZER, M. 20, 676),  $1,45 \times 10^{-5}$  (FRANKE, Ph. Ch. 16, 486),  $1,57 \times 10^{-5}$  (DRUCKER, Ph. Ch. 52, 644). Neutralisationswärme: GAL, WERNER, Bl. [2] 46, 802.

Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung das Isocaprolacton (FITTIG, BREDT, A. 208, 59). Gibt bei 14-tägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure das Lacton der  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-glutarsäure  $H_2C-CH_2$  (BREDT, B. 14, 1781).

Wird durch Chlor bei 100° im Sonnenlicht in Monochlorisobutylelessigsäure  $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  verwandelt; daneben entstehen di- und polychlorierte Säuren (MONTMARTINI, G. 28 II, 291). Entwickelt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure von 170° ab schweflige Säure, von 190° ab Kohlenoxyd (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, B. 41, 1670).

$AgC_6H_{11}O_2$ . Nadeln (ROHN, A. 190, 318). Löslichkeit in Wasser zwischen 1° und 85°: KÖNIG, M. 15, 25. —  $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$ . Krystallisiert beim Eindunsten der konz. wäßr. Lösung über konz. Schwefelsäure in wasserfreien Nadeln (ROHN, A. 190, 319). Scheidet sich aus wäßr. Lösungen auch in wasserhaltigen Krystallen aus; so erhielten ORNSTEIN (M. 20, 661) je nach der Krystallisationstemperatur Salze von der Zusammensetzung  $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$ ,  $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$  und  $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$ ; FITTIG, MIELOK (A. 180, 59) beschreiben ein Salz von der Zusammensetzung  $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$ . 100 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 19° 8,98 Tle. wasserfreies Salz (ROHN, A. 190, 319). Löslichkeit in Wasser zwischen 0,8° und 76°: KÖNIG, M. 15, 21. —  $Ba(C_6H_{11}O_2)_2$ . Krystallisiert beim Eindunsten der konz. wäßr. Lösung über konz. Schwefelsäure in wasserfreien Nadeln. Scheidet sich aus wäßr. Lösungen auch in wasserhaltigen Krystallen ab; so erhielten FITTIG und MIELOK (A. 180, 61) ein Salz von der Zusammensetzung  $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$  und ORNSTEIN (M. 20, 664) je nach der Krystallisationstemperatur Salze von der Zusammensetzung  $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$ ,  $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$ ,  $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  und  $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$ . 100 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 14° 19,95 Tle. und bei 19° 20,31 Tle. wasserfreies Salz (ROHN, A. 190, 320). Löslichkeit in Wasser zwischen 0,5° und 81°: KÖNIG, M. 15, 24.

Äthylester  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Isocaprönsäure, Äthylalkohol und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (LIEBEN, ROSSI, A. 165, 125). —  $Kp_{735}$ : 160,4°.  $D^{20}$ : 0,887;  $D^{30}$ : 0,8705;  $D^{40}$ : 0,8566.

Isoamylester  $C_{11}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von Zink auf ein Gemisch von Isoamyljodid und Oxalsäurediisoamylester (FRANKLAND, DUFFA, A. 142, 17). —  $Kp$ : 215–220°.

Isocaprönsäureanhydrid  $C_{12}H_{22}O_3 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO]_2O$ . B. Aus Isocaprönsäure und Acetylchlorid bei 120–180° (FOURNIER, Bl. [4] 5, 924). Aus isocaprönsäurem

Natrium und Acetanhydrid bei 100° (MICHAEL, *B.* 34, 925). — Öl.  $K_{p15}$ : 139° (M.);  $K_{p15}$ : 130–131° (F.).

**2-Methyl-pentanoylchlorid-(5), Isobutylelessigsäurechlorid, Isocapronylchlorid**  $C_6H_{11}OCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ .  $K_p$ : 141–142°;  $D^{20}$ : 0,9697 (FREUNDLER, *Bl.* [3] 13, 833).

**2-Methyl-pentanamid-(5), Isobutylelessigsäureamid, Isocapronamid**  $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Erhitzen von isobutylelessigsaurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 983). — *Darst.* Durch Eintropfen des entsprechenden Chlorids in Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2348). — *F.*: 119° (MARCKWALD, NOLDA, *B.* 42, 1589), 120° (H., *B.* 17, 1411 Anm. 4). — Bildet mit  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäureamid eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen (M., N.).

**Isocaproniminoäthyläther**  $C_6H_{11}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . Flüssig.  $K_p$ : 168° (PINNER, *B.* 17, 178).  $D_4^{15}$ : 0,8575;  $n_D^{15}$ : 1,41766;  $n_D^{19}$ : 1,41996;  $n_D^{25}$ : 1,42957 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 390).

**2-Methyl-pentanitril-(5), Isobutylelessigsäurenitril, Isocapronitril**  $C_6H_{11}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus Kaliumcyanid und Isoamylchlorid in siedendem Alkohol (BALARD, *A.* 52, 313; ROSSI, *A.* 133, 177). Bei der Destillation von isoamylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanid (BALARD, *A.* 52, 313; BRAZIER, GOSSLETH, *A.* 75, 251; FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 297). — Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit.  $K_p$ : 155° (WURTZ, *A.* 105, 296);  $K_{p18}$ : 154,4–154,6° (GUYE, MALLET, *C.* 1902 I, 1315);  $K_{p60}$ : 155,48° (LUGININ, *C. r.* 128, 366);  $K_{p62,1}$ : 154° (R. SCHIFF, *B.* 19, 568).  $D_4^{12}$ : 0,8075 (EIJKMAN, *R.* 12, 172);  $D_4^{13}$ : 0,8069 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 216);  $D^{20}$ : 0,8061 (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 302);  $D^{22}$ : 0,7992 (GUYE, MALLET, *C.* 1902 I, 1315);  $D^{24}$ : 0,6861 (R. SCHIFF, *B.* 19, 568).  $n_D^{13}$ : 1,40647;  $n_D^{15}$ : 1,40851;  $n_D^{17}$ : 1,41739 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 216);  $n_D$ : 1,40650;  $n_D$ : 1,41337 (EIJKMAN, *R.* 12, 172);  $n_D^{22}$ : 1,4048 (GUYE, MALLET, *C.* 1902 I, 1315). Zähigkeit: GUYE, MALLET, *C.* 1902 I, 1315. Spezifische Wärme, Verdampfungswärme: LUGININ, *C.* 1900 I, 451. Kritische Konstanten: GUYE, MALLET, *C. r.* 134, 170; *C.* 1902 I, 1315. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* 1901 I, 1135. — Liefert bei der Reduktion durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 200–220° ein Gemisch von Ammoniak, 2-Methyl-pentan, 5-Amino-2-methyl-pentan, Diisohexylamin und Triisohexylamin, in dem das sekundäre Amin vorherrscht (SABATIER, SENDERENS, *C. r.* 140, 484). —  $2C_6H_{11}N + TiCl_4$  (HENKE, *A.* 106, 284). —  $2C_6H_{11}N + SnCl_4$  (HENKE, *A.* 106, 284). —  $C_6H_{11}N + SbCl_5$  (HENKE, *A.* 106, 284).

**2-Methyl-pentanamidin-(5), Isocapronamidin**  $C_6H_{14}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH) \cdot NH_2$ . — Hydrochlorid  $C_6H_{14}N_2 + HCl$ . Etwas zertliebliche Blätter. *F.*: 106–107° (PINNER, *B.* 17, 178). Leicht löslich in Alkohol. Liefert beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid Capronitril und Capronamid. —  $(C_6H_{14}N_2 + HCl)_2 + PtCl_4$ . Gelbe bis gelbrote Blätter. Schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 199°. Schmilzt unter heißem Wasser. Schwer löslich in kaltem Wasser (P., *B.* 17, 178).

**2-Methyl-pentanamidoxim-(5), Isocapronamidoxim**  $C_6H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot OH$ . *B.* Aus Isocapronitril, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumäthylat in absolutem Alkohol bei 100° (JACOBY, *B.* 19, 1500). — Tafeln (aus Benzol). *F.*: 58°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Alkalien und Säuren. —  $C_6H_{14}ON_2 + HCl$ . Nadeln. *F.*: 116°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (J., *B.* 19, 1501). Verbindung mit Chloral.  $C_6H_{14}ON_2 + C_2HOCl_3$ . *B.* Durch längeres Erhitzen von Isocapronamidoxim mit überschüssigem Chloral (JACOBY, *B.* 19, 1506). — Blättchen (aus Benzol). *F.*: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, in heißem Wasser und in siedendem Benzol, unlöslich in Ligroin.

**Äthyläther**  $C_8H_{18}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Isocapronamidoxim, Äthyljodid und Natriumäthylat in siedendem absolutem Alkohol (JACOBY, *B.* 19, 1502). — Nadeln. *F.*: 35°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Verbindet sich nicht mit HCl.

**Acetylderivat**  $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Isocapronamidoxim und Essigsäureanhydrid (JACOBY, *B.* 19, 1501). — Schuppen (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 87°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

**2-Chlor-2-methyl-pentansäure-(5)-äthylester,  $\gamma$ -Chlor-isobutylelessigsäureäthylester,  $\gamma$ -Chlor-isocapronsäureäthylester**  $C_8H_{16}O_2Cl = (CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.*

Aus Isobutylessigsäure durch Chlorierung bei 100° im Sonnenlicht und darauf folgende Esterifizierung (MONTMARTINI, *G.* **28** II, 293). Beim Einleiten von HCl in eine Lösung

des Isocaprolactons  $\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ OC-O-C(CH_3)_2 \end{array}$  in absol. Alkohol (BREDDT, *B.* **19**, 514). — *Darst.* aus Isocaprolacton und HCl in absolutem Alkohol: NOYES, *Am. Soc.* **23**, 395. —  $K_{P_{30}}$ : 115–125° (M., *G.* **28** II, 292);  $K_{P_{12}}$ : 88° (B., *B.* **19**, 515). — Zerfällt beim Kochen unter gewöhnlichem Druck in HCl und Brenzterebinsäureäthylester (B., *B.* **19**, 515). Kann durch Cyankalium in  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutarsäure übergeführt werden (M., *G.* **28** II, 294).

**4-Chlor-2-methyl-pentansäure-(5), Isobutyl-chloressigsäure,  $\alpha$ -Chlor-isocapronsäure**  $C_6H_{11}O_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Leucin durch Einw. von Natriumnitrit in konz. Salzsäure (JOICHEM, *H.* **31**, 127). — Flüssig.

**Äthylester**  $C_8H_{15}O_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nach Ananas riechende Flüssigkeit.  $K_{P_{15}}$ : 91–95°;  $D^{23}$ : 1,01 (JOICHEM, *H.* **31**, 129).

**Nitril**  $C_6H_{10}NCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf  $\alpha$ -Oxy-isobutylessigsäurenitril (HENRY, *C.* **1898** II, 661). — Farblose Flüssigkeit von stechendem Geschmack.  $K_{P_{75}}$ : 172–173°.  $D^{12}$ : 0,984. Unlöslich in Wasser.

**2-Brom-2-methyl-pentansäure-(5)-äthylester,  $\gamma$ -Brom-isobutylessigsäureäthylester,  $\gamma$ -Brom-isocapronsäureäthylester**  $C_8H_{15}O_2Br = (CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man behandelt Isocaprolacton mit Phosphorpentabromid und trägt das Reaktionsprodukt in Alkohol ein (JONES, TATTERSALL, *Soc.* **85**, 1693). — Zersetzt sich beim Destillieren. Gibt beim Erhitzen mit Diäthylanilin 2-Methyl-penten-(1)-säure-(5)-äthylester.

**3-Brom-2-methyl-pentansäure-(5),  $\beta$ -Brom-isobutylessigsäure,  $\beta$ -Brom-isocapronsäure**  $C_6H_{11}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 7-tägigem Stehen von 1 Tl. 2-Methyl-penten-(3)-säure-(5) mit  $1\frac{1}{2}$  Tln. Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (BRAUN, *M.* **17**, 218). — Flüssig. — Zerfällt beim Erwärmen mit Sodalösung in  $CO_2$ , HBr und Isopropyläthylen.

**4-Brom-2-methyl-pentansäure-(5), Isobutyl-bromessigsäure,  $\alpha$ -Brom-isocapronsäure**  $C_6H_{11}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ .

**a) Rechtsdrehende oder d-Form**  $C_6H_{11}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus der racemischen  $\alpha$ -Brom-isocapronsäure (s. u.) durch Spaltung mittels Brucins (E. FISCHER, CARL, *B.* **39**, 3998). Man kocht Formyl-d-leucin mit 20%iger Bromwasserstoffsäure, dampft zur Trockne ein, löst den Rückstand in Bromwasserstoffsäure, gibt Brom hinzu und leitet in die Lösung bei 0° Stickoxyd ein (E. F., *B.* **39**, 2929). —  $K_{P_{0,3}}$ : 90–92° (E. F., *B.* **39**, 2930).  $[\alpha]_D^{20}$ : +48,99° (E. F., C., *B.* **39**, 3999). — Gibt mit wäBr. Ammoniak l-Leucin (E. F., C., *B.* **39**, 3999). Gibt beim mehrtägigen Stehen mit einer konz. Guanidinlösung eine in salzsaurer Lösung linksdrehende, z. T. racemisierte  $\alpha$ -Guanidino-isocapronsäure (RAMSAY, *B.* **42**, 1139).

**Äthylester**  $C_8H_{15}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus l-Leucinäthylester und Nitrosylbromid in einer Ausbeute von etwa 20%, neben inaktiven Produkten (E. FISCHER, *B.* **40**, 502). — Schwach gefärbtes Öl.  $K_{P_{0,2-0,4}}$ : 45–55°. Ist rechtsdrehend. — Gibt mit verflüssigtem Ammoniak l-Leucin und racemisches Leucin.

**Chlorid**  $C_6H_{10}OClBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COCl$ . *B.* Aus d. $\alpha$ -Brom-isocapronsäure und Phosphorpentachlorid unter Kühlung (E. FISCHER, *B.* **39**, 2930). —  $K_{P_{0,5}}$ : 40–42°.

**b) Linksdrehende oder l-Form**  $C_6H_{11}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Spaltung der racemischen  $\alpha$ -Brom-isocapronsäure mittels Brucins; hierbei krystallisiert das Brucinsalz der l-Säure zunächst aus (E. FISCHER, CARL, *B.* **39**, 3997). Aus l-Leucin und Nitrosylbromid (E. F., *B.* **40**, 502). — Öl.  $K_{P_{0,2-0,4}}$ : ca. 94° (korr.).  $[\alpha]_D^{20}$ : –49,43° (E. F., C., *B.* **39**, 3998). — Gibt mit wäBr. Ammoniak d-Leucin (E. F., C., *B.* **39**, 3998). Gibt bei mehrtägigem Stehen mit einer konz. Guanidinlösung bei 20° eine in salzsaurer Lösung rechtsdrehende, z. T. racemisierte  $\alpha$ -Guanidino-isocapronsäure (RAMSAY, *B.* **42**, 1138).

**Äthylester**  $C_8H_{15}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $K_{P_{0,5-0,6}}$ : 49–54°.  $[\alpha]_D^{20}$ : –43,1° (E. FISCHER, *B.* **40**, 502).

**c) Racemische Form**  $C_6H_{11}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Man führt Isocapronsäure mit Brom und rotem Phosphor in das Bromisocapronylbromid über und behandelt dieses mit Wasser (E. FISCHER, *B.* **36**, 2988 Anm.). Beim Schmelzen von Isobutylbrommalonsäure unter 12 mm Druck (E. F., SCHMITZ, *B.* **39**, 352). —  $K_{P_{12}}$ : 128–131° (korr.) (E. F., *B.* **36**, 2988 Anm.);  $K_{P_1}$ : 126,5–128,5° (korr.) (E. F., SCH., *B.* **39**, 352). — Läßt sich mittels Brucins in die opt.-akt. Komponenten spalten (E. F., CARL, *B.* **39**, 3997). Gibt beim Kochen mit Wasser und Calciumcarbonat  $\alpha$ -Oxy-isocapronsäure (E. F., ZEMPLÉN, *B.*

**42, 4891).** Gibt mit Ammoniak racemisches Leucin (E. F., SCH., B. **39**, 353; vgl. E. F., B. **37**, 2492 Anm.).

**Äthylester**  $C_8H_{15}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Bromieren von Isobutylessigester (AUWERS, A. **202**, 238; vgl. BENTLEY, PERKIN, Soc. **73**, 49). Durch Bromieren von Isobutylessigsäure und Eingießen des Produktes in absoluten Alkohol (CROSSLEY, LE SUEUR, Soc. **75**, 168). — Öl.  $Kp_{43}$ :  $115^\circ$  (C., LE S.).  $Kp$ :  $202-204^\circ$  (geringe HBr-Abspaltung);  $Kp_{24}$ :  $101^\circ$  (A.);  $Kp_{17}$ :  $100-103^\circ$  (B., P.).

**Chlorid**  $C_6H_{10}OClBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COCl$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-isocaprönsäure und Phosphorpentachlorid (E. FISCHER, B. **37**, 2492 Anm.). —  $Kp_{11-12}$ :  $68-71^\circ$  (korr.) (E. F., B. **36**, 2989 Anm.);  $Kp_{16}$ :  $74-76^\circ$  (E. F., SCHMITZ, B. **39**, 353).

**2,3-Dibrom-2-methyl-pentansäure-(5),  $\beta,\gamma$ -Dibrom-isobutylessigsäure,  $\beta,\gamma$ -Dibrom-isocaprönsäure, Brenzterebinsäure-dibromid**  $C_6H_{10}O_2Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Brenzterebinsäure und Brom (WILLIAMS, B. **6**, 1095). Aus Brenzterebinsäure und Brom in Schwefelkohlenstoff (FITTIG, GEISLER, A. **208**, 45) oder in Chloroform (PERKIN, Soc. **81**, 256; vgl. BLAISE, COURTOT, Bl. [3] **35**, 155). — Krystalle (aus  $CS_2$ ). F:  $99-100^\circ$  (F., G.), ca.  $100^\circ$  (P.). — Geht durch Natriumamalgam in Brenzterebinsäure über (W.). Gibt beim Kochen mit Wasser oder bei der Einw. von Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von HBr das Lacton 
$$\begin{array}{c} HC=CH \\ | \\ OC-O-C(CH_3)_2 \end{array}$$
 (F., G.).

**Nitril**  $C_6H_9NBr_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Aus dem Nitril  $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CN$  und Brom (BRAUN, M. **17**, 221). — Krystalle. F:  $30^\circ$ .

**3,4-Dibrom-2-methyl-pentansäure-(5),  $\alpha,\beta$ -Dibrom-isobutylessigsäure,  $\alpha,\beta$ -Dibrom-isocaprönsäure**  $C_6H_{10}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Methyl-penten-(3)-säure-(5), gelöst in Schwefelkohlenstoff, und Brom bei  $0^\circ$  (BRAUN, M. **17**, 215). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F:  $127^\circ$ .

**x,x-Dibrom-2-methyl-pentansäure-(5)**  $C_6H_{10}O_2Br_2$ . B. Aus Isopropylpropionsäure  $(CH_3)_2CH \cdot C:C \cdot CO_2H$  und rauchender Bromwasserstoffsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, ZH. **11**, 128). — Sirup. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich bei der Destillation.

**2-Methyl-pentanthiolthionsäure-(5), Dithioisocaprönsäure, Isopentancarbithio-säure**  $C_6H_{12}S_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CS_2H$ . B. Aus Isoamylmagnesiumbromid in Äther mittels Schwefelkohlenstoffes unter Kühlung (HOUBEN, POHL, B. **40**, 1729). — Gelbrotes Öl.  $Kp_{10}$ :  $84^\circ$  (Zers.).  $D^{20}$ : 0,98. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Jod in Kaliumjodidlösung einen gelben ätherlöslichen Niederschlag.

**4. 3-Methyl-pentansäure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure,  $\beta$ -Methyl-valeriansäure**  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) **Rechtsdrehende  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure**  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man setzt inaktive  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure in 50%igem Alkohol mit Brucin um, verdunstet die Lösung, filtriert das zunächst auskrystallisierende Brucinsalz der linksdrehenden Säure ab, zerlegt das aus den Mutterlaugen dieses Salzes gewonnene ölige Brucinsalz der rechtsdrehenden Säure in Wasser mit verdünnter Schwefelsäure und nimmt mit Äther auf (NEUBERG, REWALD, C. **1908** I, 1926). Aus dem rechtsdrehenden  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-propionitril durch Verseifen mit alkoh. Kalilauge (CHARDIN, ŠIKORSKY, C. **1908** I, 2143) oder durch Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf  $110^\circ$  (MARCKWALD, NOLDA, B. **42**, 1590). Bei der Oxydation von aktivem Hexylalkohol (aus Römisch-Kamillenöl) (Bd. I, S. 411, No. 12) durch Chromsäuregemisch (VAN ROMBURGH, R. **5**, 221; vgl. KÖBIG, A. **195**, 102). Bei der Fäulnis von Casein (NE., C. **1907** II, 265; NE., ROSENBERG, C. **1908** I, 514). — Flüssig.  $Kp_{770}$ :  $196-198^\circ$  (korr.) (VAN ROM., R. **5**, 221);  $Kp$ :  $195-196^\circ$  (NE., ROS., C. **1908** I, 1926),  $197,4-198^\circ$  (CH., SI., C. **1908** I, 2143).  $D^{15}$ : 0,930 (VAN ROM., R. **5**, 222);  $D^{19}$ : 0,9236;  $D^{140}$ : 0,7178 (CH., SI., C. **1908** I, 2143).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+8,92^\circ$  (VAN ROM., R. **5**, 222). —  $AgC_6H_{11}O_2$ . Nadeln (aus Wasser) (VAN ROM., R. **5**, 222). —  $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$ . Nadeln (VAN ROM., R. **5**, 222).

**Methylester**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz der Säure mit Methyljodid (CHARDIN, ŠIKORSKY, C. **1908** I, 2143). —  $Kp$ :  $141-142^\circ$ .  $D^{20}$ : 0,8886;  $D^{25}$ : 0,7727.

**Ester des aktiven Hexylalkohols** (vgl. Bd. I, S. 411, No. 12)  $C_{15}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Oxydation von aktivem Hexylalkohol durch Chromsäuregemisch (VAN ROMBURGH, *R.* 5, 223). — Flüssig. Siedet fast unzersetzt bei  $233-234^\circ$  (korr.) unter 768 mm Druck. Spez. Gew.: 0,867 bei  $15^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} + 12,86^\circ$ .

**Ester des d-Citronellols** (vgl. Bd. I, S. 451)  $C_{15}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $K_{P_{23}}: 168-170^\circ$  (FLATAU, LABBÉ, *C. r.* 126, 1727).

**Amid**  $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man erhitzt das  $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure Ammonium auf  $230^\circ$  (VAN ROMBURGH, *R.* 5, 224). Aus dem zugehörigen Nitril mittels rauchender Salzsäure (MARCKWALD, NOLDA, *B.* 42, 1589). — Nadeln (aus Wasser). *F.*:  $124^\circ$  (VAN R.),  $126^\circ$  (M., N.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (VAN R.). Ist in wäbr. Lösung rechtsdrehend (M., N.).

**Nitril**  $C_6H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Kochen von aktivem Amyljodid (Bd. I, S. 138) mit Kaliumcyanid in wäbr. alkoholischer Lösung (CHARDIN, SIKORSKY, *C.* 1908 I, 2143; MARCKWALD, NOLDA, *B.* 42, 1589). — Flüssig.  $K_{P_{743}}: 151,4-152,6^\circ$  (CH., St.);  $K_P: 152^\circ$  (M., N.).  $D^{10}_4: 0,8395$ ;  $D^{14}_4: 0,7272$  (CH., St.);  $D^{15}_4: 0,8077$  (M., N.). Rechtsdrehend (M., N.).

**b) Linksdrehende  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure**  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man gibt zu einer Lösung der inaktiven 3-Methyl-pentansäure in 50%ig m Alkohol Brucin, erwärmt bis zur vollständigen Lösung gelinde und läßt die erhaltene Lösung allmählich verdunsten; man zerlegt das auskristallisierende Brucinsalz nach dem Waschen mit 50%igem Alkohol und Umkristallisieren aus alkoholhaltigem Wasser mit verdünnter Schwefelsäure (NEUBERG, REWALD, *C.* 1908 I, 1926). —  $K_P: 195-196^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}: -8,98^\circ$  (in Ligroin,  $c = 21,374$ ). —  $AgC_6H_{11}O_2$ . Nadeln. 100 ccm Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,2169 g Salz.

**Aktive  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure**  $C_6H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . (Unbestimmt, ob von der rechtsdrehenden oder linksdrehenden Methyläthyl-propionsäure abzuleiten; im übrigen konfiguratv zum d-Isoleucin gehörig.) *B.* Aus bromwasserstoffsäurem l-Isoleucin in Bromwasserstoff mit Nitrosylbromid (ABDERHALDEN, HIRSCH, SCHULER, *B.* 42, 3400). — Krystalle (aus Petroläther). Erweicht bei  $30^\circ$ . Ist bei  $39^\circ$  völlig geschmolzen.  $K_{P_2}: 102^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20}: +26,48^\circ$  (in Benzol; 0,4016 g Subst. in 4,013 g Lösung). — Gibt mit 25%igem wäbr. Ammoniak l-Isoleucin.

**Chlorid**  $C_6H_{10}OClBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHBr \cdot COCl$ . *B.* Aus der entsprechenden Säure und Thionylchlorid bei  $60^\circ$  (ABDERHALDEN, HIRSCH, SCHULER, *B.* 42, 3401). —  $K_{P_3}: 67^\circ$ .

**c) Inaktive  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure**  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von sek.-Butyl-malonsäure  $CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$  (VAN ROMBURGH, *R.* 6, 153). — *Darst.* Aus sek.-Butyljodid, Malonsäurediäthylester und alkoholischem Natriumäthylat (KULISCH, *M.* 14, 561; BENTLEY, *Soc.* 67, 267). — Flüssig.  $K_{P_{762}}: 196-198^\circ$  (VAN R., *R.* 6, 153);  $K_{P_{764}}: 196^\circ$  (B., *Soc.* 67, 267).  $D^{16}_4: 0,930$  (VAN R., *R.* 6, 153). — Läßt sich in 50%igem Alkohol mittels Brucins in die aktiven Komponenten zerlegen (NEUBERG, REWALD, *C.* 1908 I, 1926). —  $AgC_6H_{11}O_2$ . Löslichkeit in Wasser zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ : KULISCH. —  $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$ . Nadeln. Löslichkeit in Wasser zwischen  $1^\circ$  und  $90^\circ$ : K. —  $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Löslichkeit in Wasser zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$ : K.

**Äthylester**  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig.  $K_P: 157-158^\circ$  (BENTLEY, *Soc.* 67, 267).

**Amid**  $C_6H_{13}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Nadeln. *F.*:  $124^\circ$  (VAN ROMBURGH, *R.* 6, 155),  $126^\circ$  (MARCKWALD, NOLDA, *B.* 42, 1589). Mischungen mit dem Amid der rechtsdrehenden Methyläthylpropionsäure zeigen denselben Schmelzpunkt (M., N.).

**Inaktive 2-Brom-3-methyl-pentansäure-(1),  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure**  $C_6H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Destillation von Brom-[sek.-butyl]-malonsäure im Vakuum (F. EHRLICH, *B.* 41, 1457; *C.* 1908 II, 299; BRASCH, FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 11, 379). — Flüssig.  $K_{P_{13}}: 137,5-138^\circ$  (korr.) (E., *B.* 41, 1457). — Gibt mit 25%igem wäbr. Ammoniak inaktives Isoleucin (E., *B.* 41, 1457).

**Äthylester**  $C_8H_{16}O_2Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Bromieren von  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäure mit Brom und Phosphor und Behandeln des Reaktions-

produktes mit absolutem Alkohol (FICHTER, GISIGER, B. 42, 4709). — Flüssig.  $K_{p_{12}}$ : 91°. Geht beim Erhitzen mit Chinolin auf 185° in 3-Methyl-penten-(2)-säure-(1)-äthylester über.

5. Derivat der 2-Methyl-pentansäure-(5) oder 3-Methyl-pentansäure-(1)  $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Methylbutylencarbonsäuredibromid  $C_6H_{10}O_2Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (möglicherweise identisch mit Brenztereleinsäuredibromid, S. 331). B. Aus  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -butylen- $\delta$ -carbonsäure (S. 442, No. 18) und Brom (BERGMANN, FRANCKE, A. 206, 175). — Vierseitige Säulen (aus Petroleumäther). F: 104—105°.

6. 3-Methylsäure-pentan, Pentan- $\gamma$ -carbonsäure, Diäthylessigsäure  $C_6H_{12}O_2 = (CH_3 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$ . Beim Behandeln von Bromdiäthylessigsäure  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$  mit Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser; man hält die Lösung durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure bei ganz schwach alkalischer Reaktion (FITTIG, A. 200, 24). Man kocht 3-Jod-pentan mit einer Lösung von Kaliumcyanid in 85%igem Alkohol und verseift das erhaltene Nitril durch Kochen mit wäbr.-alkoholischer Kalilauge (SAIZEW, A. 193, 349). Beim Überleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖLICH, A. 202, 308). Neben Acetaldehyd bei der trocknen Destillation von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -diäthyl-buttersäure  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$  (SCHNAPP, A. 201, 70). Man erwärmt  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -diäthyl-buttersaures Natrium mit  $PCl_5$  und  $POCl_3$  auf dem Wasserbade und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (BURTON, Am. 3, 393). Bei Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure oder rauchender Jodwasserstoffsäure auf  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -diäthyl-buttersäure bei gewöhnlicher Temperatur (BURTON, Am. 3, 395). Der Äthylester wird neben anderen Produkten erhalten, wenn man Essigsäureäthylester mit 2 At.-Gew. Natrium behandelt, den erhaltenen Natriumacetessigester mit 2 Mol.-Gew. Äthyljodid auf 100° erhitzt, das Reaktionsprodukt nach dem Verunnen mit Wasser destilliert und dann das oberhalb 100° destillierende Öl fraktioniert. Die bei 150—157° siedenden Anteile liefern nach mehrmaliger Behandlung mit siedendem Barytwasser den bei 151° siedenden Äthylester; diesen verseift man durch alkoholische Kalilauge (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 206). Durch Verseifen des Diäthylacetessigsäuremethyl-esters mit 10%iger siedender Natronlauge, neben Diäthylacetone (GRIGNARD, Bl. [3] 29, 955). Durch Erhitzen von Diäthylmalonsäure  $(C_2H_5)_2C(CO_2H)_2$  auf 170—180° (CONRAD, A. 204, 141). Durch Erhitzen von Diäthylcyanessigsäure mit konz. Salzsäure auf 160° (HESSE, Am. 18, 749). — Schwach, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit. Bleibt bei -15° flüssig (FITTIG, A. 200, 25).  $K_p$ : 194—195° (korr.) (FITTIG, A. 200, 25), 195—197° (SCHNAPP, A. 201, 71), 190° (CONRAD, A. 204, 141);  $K_{p_{755.5}}$ : 190° (korr.) (SAIZEW, A. 193, 351);  $K_{p_{13}}$ : 90—91° (GRIGNARD, Bl. [3] 29, 955).  $D_4^{20}$ : 0,9355;  $D_4^{15}$ : 0,9196 (SAIZ.);  $D_{15.5}^{15}$ : 0,945 (SCHNAPP);  $D_4^{20}$ : 0,9331 (GR.);  $n_D^{20}$ : 1,41788 (GR.). Molekulare Verbrennungswärme (flüssig): 837,6 Cal. (STOEMANN, J. pr. [2] 49, 108). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,03 \times 10^{-5}$  (WALDEN, Ph. Ch. 10, 646; BILLITZER, M. 20, 676),  $1,89 \times 10^{-5}$  (FRANKE, Ph. Ch. 16, 486). — Entwickelt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure CO und  $SO_2$  (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, B. 41, 1669). —  $AgC_6H_{11}O_2$ . Nadeln. 1 Tl. Salz löst sich bei 20° in 209,4 Tln. Wasser und bei 100° in 131 Tln. Wasser (SAIZEW, A. 193, 355). Löslichkeit in Wasser zwischen 0,7° und 73,5°: KEPPICH, M. 9, 598. —  $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$ . Blättchen (FITTIG, A. 200, 25). Prismatische Zwillingsskristalle (aus Alkohol) (CONRAD, A. 204, 142). 100 Tle. der wäbr. Lösung enthalten bei 18,5° 24,65 Tle. (SAIZEW, J. pr. [2] 23, 292), bei 23° 20,7 Tle. (CONRAD, A. 204, 142) und bei 26,5° 16 Tle. wasserfreies Salz (FITTIG, A. 200, 26). Löslichkeit in Wasser zwischen 0,7° und 71,5°: KEPPICH, M. 9, 600. —  $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 2 H_2O$ . Sechsseitige Tafeln (CONRAD, A. 204, 142; SAIZEW, J. pr. [2] 23, 294). —  $Zn(C_6H_{11}O_2)_2$ . Prismen. Leichter löslich in kaltem als in heißem Wasser (SAIZEW, A. 193, 359). —  $Pb(C_6H_{11}O_2)_2$ . Wasserhaltige (?) Prismen oder Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (SAIZEW, A. 193, 357).

Methylester  $C_6H_{14}O_2 = (C_2H_5)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther auf Diäthylacetessigsäuremethyl-ester (GRIGNARD, A. ch. [7] 27, 568). —  $K_{p_{73}}$ : 135—137°.  $D_4^{25}$ : 0,8886.  $n_D^{25}$ : 1,40669.

Äthylester  $C_8H_{16}O_2 = (C_2H_5)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe auch bei der Säure. Bei der Reduktion des  $\alpha$ -Äthylcrotonsäureäthylesters  $CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (MARKOWNIKOW, B. 6, 1175). —  $K_{p_{71.4}}$ : 151° (korr.);  $D_4^{20}$ : 0,8826;  $D_4^{15}$ : 0,8686 (SAIZEW, A. 193, 352).

**Anhydrid**  $C_{12}H_{22}O_5 = [(C_2H_5)_2CH \cdot CO]_2O$ . *B.* Aus Diäthylessigsäurechlorid und diäthylessigsaurem Natrium (FREUND, HERRMANN, *B.* 23, 190). Beim Kochen des hochmolekularen amorphen Diäthylmalonsäureanhydrids (s. bei Diäthylmalonsäuredichlorid, Syst. No. 176) mit Benzol oder einem anderen indifferenten Lösungsmittel (EINHORN, v. DIESBACH, *B.* 39, 1223; EINHORN, A. 359, 167). Flüssig. Kp:  $230^\circ$  (Fr., H., *B.* 23, 190);  $K_{P_{12}}$ :  $120^\circ$ ; Kp:  $226-229^\circ$  (E., v. D.; E.).

**Chlorid**  $C_6H_{11}OCl = (C_2H_5)_2CH \cdot COCl$ . *B.* Aus Diäthylessigsäure und Phosphor-trichlorid (FREUND, HERRMANN, *B.* 23, 189). Flüssig. Kp:  $134-137^\circ$ .

**Amid**  $C_6H_{13}ON = (C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von diäthylessigsaurem Ammonium auf  $240-250^\circ$  (FREUND, HERRMANN, *B.* 23, 190) oder auf  $180^\circ$  (E. FISCHER, DILTHEY, *B.* 35, 853). Man stellt aus 45 g Diäthylmalonsäure und 27,5 g Phosphor-trichlorid bei  $190^\circ$  das Diäthylessigsäurechlorid dar und setzt dieses in ätherischer Lösung mit feuchtem ätherischem Ammoniak um (EINHORN, HAMBURGER, A. 361, 126). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $105^\circ$  (Fr., H.),  $107^\circ$  (E. Fl., D.). Kp:  $230-235^\circ$  (Fr., H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (Fr., H.). — Beim Bromieren entsteht Bromdiäthylacetamid  $(C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot NH_2$  (KALLE & Co., D. R. P. 166359; C. 1906 I, 616).

**Diäthylessigsäure-oxymethylamid, N-Oxymethyl-diäthylessigsäureamid, N-Methylol-diäthylacetamid**  $C_7H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Man erwärmt 5 g Diäthylessigsäureamid mit einer Lösung von 0,5 g Pottasche und 3,6 g Formaldehyd von 35,66% in 15 g Wasser auf dem Wasserbade (EINHORN, SPROENGERTS, A. 343, 270). — Prismen (aus Alkohol). F:  $87-88^\circ$ .

**Methylen-bis-diäthylacetamid**  $C_{12}H_{26}O_2N_2 = [(C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH]_2CH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Diäthylacetamid in wäßr. Lösung mit Oxymethyl-diäthylacetamid und einigen Tropfen Salzsäure (EINHORN, HAMBURGER, A. 361, 127). Beim Erhitzen von  $[(C_2H_5)_2C(CO_2H) \cdot CO \cdot NH]_2CH_2$  über den Schmelzpunkt (EINHORN, MAURMAYER, A. 343, 310). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F:  $235^\circ$ .

**Nitril der Diäthylessigsäure, Diäthylacetonitril**  $C_6H_{11}N = (C_2H_5)_2CH \cdot CN$ . *B.* Aus Diäthylessigsäureamid mittels Phosphorsäureanhydrids (FREUND, HERRMANN, *B.* 23, 191). Durch wiederholtes langsames Destillieren von Diäthylcyanessigsäure (HOERING, BAUM, D. R. P. 186739; C. 1907 II, 1030). — Öl. Kp:  $144-146^\circ$  (F., H.). Mischbar mit Alkohol und Äther.

**2-Brom-3-methylsäure-pentan,  $\beta$ -Brom-pentan- $\gamma$ -carbonsäure,  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -äthylbuttersäure, Äthylcrotonsäure-hydrobromid**  $C_6H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei längerem Stehen der bei  $41,5^\circ$  schmelzenden  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure (Syst. No. 163) mit höchst konz. Bromwasserstoffsäure unter Kühlung (FITTIG, A. 200, 23). — Kristallmasse. F:  $25^\circ$ . Bleibt leicht flüssig. — Wird von Natriumamalgam in Diäthylessigsäure übergeführt. Zerfällt mit Sodalösung bei  $0^\circ$  in  $CO_2$ , HBr und  $C_2H_5 \cdot CH \cdot CH_3$ . Die gleiche Spaltung erfolgt beim Erhitzen der Säure mit Wasser im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$ , daneben tritt auch namhafte Zerlegung in HBr und  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure ein.

**3-Brom-3-methylsäure-pentan,  $\gamma$ -Brom-pentan- $\gamma$ -carbonsäure, Diäthyl-bromessigsäure**  $C_6H_{11}O_2Br = (C_2H_5)_2CBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Diäthylessigsäure und Brom im geschlossenen Rohr bei  $136-140^\circ$  (ROSENMUND, *B.* 42, 4472). Durch Erhitzen von Diäthylmalonsäure mit Brom auf  $160-180^\circ$  (KALLE & Co., D. R. P. 175585; C. 1906 II, 1693; vgl. ROSENMUND, *B.* 42, 4472). — Schuppen. F:  $20^\circ$ .  $K_{P_{18}}$ :  $130-133^\circ$ . Unlöslich in Wasser; mischbar mit den übrigen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen (Ros.). — Spaltet bei der Destillation leicht HBr ab (Ros.). Gibt beim Schütteln mit Wasser einen Teil des Broms ab (Ros.).

**Äthylester**  $C_6H_{13}O_2Br = (C_2H_5)_2CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Diäthyl-bromessigsäure und absolutem Alkohol mittels HCl (ROSENMUND, *B.* 42, 4472). Man führt die Diäthylessigsäure mit Brom und rotem Phosphor in Diäthyl-bromessigsäurebromid über und erwärmt dieses mit Alkohol (RASSOW, BAUER, *J. pr.* [2] 80, 265). — Öl. Kp:  $194-196^\circ$ ;  $K_{P_{17}}$ :  $90^\circ$  bis  $94^\circ$  (RASSOW, BAUER).

**Chlorid**  $C_6H_{13}OClBr = (C_2H_5)_2CBr \cdot COCl$ . *B.* Aus Diäthylessigsäurechlorid und Brom bei  $100^\circ$  (KALLE & Co., D. R. P. 158220; C. 1905 I, 635). —  $K_{P_{20}}$ :  $90-110^\circ$ .

**Amid, Neuronal** (zur Bezeichnung vgl. C. 1904 II, 146)  $C_6H_{13}ONBr = (C_2H_5)_2CBr \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Diäthylacetamid durch Bromieren (KALLE & Co., D. R. P. 166359; C. 1906 I, 616). Beim Erhitzen von diäthyl-bromessigsaurem Ammonium im Vakuum auf  $110^\circ$  (K. & Co., D. R. P. 170629; C. 1906 I, 1807). Beim Schütteln von Diäthyl-bromessigsäureäthylester in Alkohol mit wäßr. Ammoniak (K. & Co., D. R. P. 170629; C. 1906 I,

1807). Aus Diäthyl-bromessigsäurechlorid und Ammoniak (K. & Co., D. R. P. 158220; C. 1905 I, 635; FUCHS, Z. Ang. 17, 1508). Durch Erwärmen von Diäthyl-bromacetonitril mit konz. Schwefelsäure (HOERING, BAUM, D. R. P. 186739; C. 1907 II, 1030). — Krystalle. F: 64–65° (K. & Co., D. R. P. 158220; C. 1905 I, 635), 66–67° (F., Z. Ang. 17, 1508). Löslich in 115 Tln. kalten Wassers; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, weniger in Petroläther (K. & Co., D. R. P. 158220; C. 1905 I, 635; FUCHS, Z. Ang. 17, 1508). — Spaltet beim Erhitzen auf 160–170° Bromwasserstoff unter Braunfärbung ab (MANNICH, ZERNIK, Ar. 246, 183). Geht beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Bromwasserstoff in  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure-amid über (MAN., ZER., Ar. 246, 183). Wird beim Kochen mit 10%iger Natronlauge im wesentlichen in Bromwasserstoff, Cyanwasserstoff und Diäthylketon gespalten (MAN., ZER., Ar. 246, 179; vgl. MOSSLER, M. 29, 76); in geringerem Maße erfolgt die Spaltung in Bromwasserstoff und Diäthylglykolsäureamid (MAN., ZER., Ar. 246, 180). Gibt in äther. Suspension bei der Einw. von Natrium Bromwasserstoff, Cyanwasserstoff und Diäthylcarbinol (MAN., ZER., Ar. 246, 182). — Wirkt hypnotisch und sedativ (KALLE & Co., D. R. P. 158220; C. 1905 I, 635; FUCHS, Z. Ang. 17, 1508).

Nitril  $C_6H_{10}NBr = (C_2H_5)_2CBr \cdot CN$ . B. Aus Diäthylacetonitril und Brom (HOERING, BAUM, D. R. P. 186739; C. 1907 II, 1030). —  $Kp_{760}$ : 183–185°;  $Kp_{14}$ : 68°. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Diäthyl-bromacetamid.

**2.3-Dibrom-3-methylsäure-pentan,  $\beta,\gamma$ -Dibrom-pentan- $\gamma$ -carbonsäure**  $C_6H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(C_2H_5) \cdot CO_2H$ .

a) Niedrigschmelzende Form, Dibromid der festen  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure  $C_6H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus der festen  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure in Schwefelkohlenstoff mittels Broms (FITTIG, A. 200, 35; vgl. MARKOWNIKOW, B. 6, 1175). Neben dem Dibromid der flüssigen  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure bei der Einw. von 2 At.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. der flüssigen  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure in Schwefelkohlenstoff bei 0° (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 126). — Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 80,5° (FITTIG, A. 200, 36), 83,5° (FITTIG, A. 334, 110). — Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° entstehen die bei 144,5–145° schmelzende  $\beta,\gamma$ -Dioxy-pentan- $\gamma$ -carbonsäure, etwas  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure und ein (nicht in reinem Zustande gewonnenes) Brompenten (FITTIG, A. 200, 38; 334, 111). Durch Einw. von Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur wird ein bei 110–112° siedendes Brompenten neben geringen Mengen der festen  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure und der bei 144,5–145° schmelzenden  $\beta,\gamma$ -Dioxy-pentan- $\gamma$ -carbonsäure erhalten (FITTIG, A. 200, 36).

b) Hochschmelzende Form, Dibromid der flüssigen  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure  $C_6H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus der flüssigen  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure durch die berechnete Menge Brom in Chloroform im zerstreuten Tageslicht bei –10° (FITTIG, A. 334, 108, vgl. auch BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 126). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 116,5° (F., A. 334, 109), 109° (BL., BA., A. ch. [8] 11, 126). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, ziemlich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in kaltem Ligroin (F., A. 334, 109). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° neben einem Brompenten und flüssiger  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure die bei 144,5–145° schmelzende  $\beta,\gamma$ -Dioxy-pentan- $\gamma$ -carbonsäure; die gleichen Produkte entstehen bei der Einw. von Sodalösung bei gewöhnlicher Temp. (F., A. 334, 110).

**$\beta,\gamma$ -Dibrom-pentan- $\gamma$ -carbonsäure-äthylester**  $C_8H_{14}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . (Unbestimmt, ob von der niedrigschmelzenden oder der hochschmelzenden Säure abzuleiten.) B. Man setzt Diäthylglykolsäureäthylester mit Phosphorpentabromid in Chloroform um und behandelt das Reaktionsprod. mit absol. Alkohol (RASSOW, BAUER, J. pr. [2] 80, 267). —  $Kp_{12}$ : 110–112°.

**$\beta,\gamma$ -Dibrom-pentan- $\gamma$ -carbonsäure-amid**  $C_6H_{11}ONBr_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . (Unbestimmt, ob von der niedrigschmelzenden oder der hochschmelzenden Säure abzuleiten.) B. Aus  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäureamid und Brom in Chloroform (MANNICH, ZERNIK, Ar. 246, 184). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, kaum in Wasser.

**7. 2.2-Dimethyl-butansäure-(1),  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-buttersäure, Dimethyl-äthyl-essigsäure**  $C_6H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Nitrosylsulfat in Schwefelsäure auf das entsprechende Amid (HALLER, BAUER, C. r. 148, 129). Aus dem entsprechenden Nitril mittels rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 100–120° (WYSCHNEGRADSKY, A. 174, 56). Bei der Oxydation von 3.3-Dimethyl-hexanon-(4) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (LAWRINOWITSCH, A. 185, 126; HERSCHMANN,

**M. 14, 238)** oder mit alkal.  $KMnO_4$ -Lösung (BRAUN, KITTEL, *M.* 27, 809). Durch Oxydation von Dimethyläthylbrenztraubensäure mit Dichromat und Schwefelsäure (ANSCHÜTZ, RAUFF, *A.* 327, 209). Durch Oxydation von p-tert.-Amyl-phenol mit  $KMnO_4$ , neben Dimethyläthylbrenztraubensäure (A., R., *A.* 327, 207). Durch Einw. von Kohlend. oxyd auf die äther. Lösung des tert.-Amylmagnesiumchlorids (BOUVEAULT, *C. r.* 138, 1108). — Flüssig. Erstarrt in einem Eis-Kochsalz-Gemisch krystallinisch.  $F: -14^\circ$ .  $Kp: 187^\circ$  (WYSCH., *A.* 174, 57);  $Kp_{762}: 186^\circ$ ;  $Kp_{13}: 85^\circ$  (A., R., *A.* 327, 210). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ: 9,57 \times 10^{-8}$  (BILLITZER, *M.* 20, 677). — Saures Natriumsalz. Nadeln (WYSCH., *A.* 174, 58). —  $AgC_6H_{11}O_2$ . Nadeln (aus Wasser) (WYSCH., *A.* 174, 59). —  $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + 7H_2O$  (BRAUN, KITTEL, *M.* 27, 815). —  $Ba(C_6H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$ . Tafeln. In Wasser leicht löslich (WYSCH., *A.* 174, 58). —  $Zn(C_6H_{11}O_2)_2$ . Prismen (aus Wasser). Löslich in viel kaltem Wasser. Beim Kochen der kalt gesättigten wäbr. Lösung scheidet sich ein basisches Salz aus (WYSCH., *A.* 174, 59).

**Äthylester  $C_8H_{16}O_2 = C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .** Flüssigkeit von ziemlich angenehmem, etwas campherartigem Geruch.  $Kp: 141-142^\circ$ .  $D_4^{20}: 0,883$  (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 749). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol  $\beta, \beta$ -Dimethyl-butylalkohol.

**Anhydrid  $C_{12}H_{22}O_3 = [C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO]_2O$ .** Flüssigkeit.  $Kp: 227-228^\circ$  (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* 33, 621).

**2.2-Dimethyl-butanoylchlorid-(1), Dimethyläthylelessigsäurechlorid  $C_6H_{11}OCl = C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$ .**  $Kp: 132^\circ$  (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 178, 105).

**2.2-Dimethyl-butanamid-(1), Dimethyläthylelessigsäureamid  $C_6H_{13}ON = C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ .** *B.* Aus Dimethyläthylacetophenon durch Erhitzen mit Natriumamid in Benzol und tropfenweisen Zusatz von Wasser zur entstandenen Lösung (HALLER, BAUER, *C. r.* 148, 129). — Blättchen (aus Benzol).  $F: 103-104^\circ$ . — Wird nicht durch KOH, wohl aber durch Nitrosulfat in schwefelsaurer Lösung in die zugehörige Säure übergeführt.

**2.2-Dimethyl-butanitril-(1), Dimethyläthylacetonitril  $C_6H_{11}N = C_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ .** *B.* Aus 2-Jod-2-methyl-butan und  $K_2[Hg(CN)_4]$  (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 174, 56). —  $Kp: 128-130^\circ$ .

**3-Chlor-2.2-dimethyl-butansäure-(1)-äthylester,  $\beta$ -Chlor- $\alpha, \alpha$ -dimethyl-buttersäure-äthylester, Dimethyl- $[\alpha$ -chlor-äthyl]-essigsäureäthylester  $C_8H_{15}O_2Cl = CH_3 \cdot CHCl \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .** *B.* Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf  $\beta$ -Oxy- $\alpha, \alpha$ -dimethyl-buttersäureester (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 21, 1064). —  $Kp: 200^\circ$ . Wird von alkoh. Kalilauge nicht angegriffen.

**4-Brom-2.2-dimethyl-butansäure-(1),  $\gamma$ -Brom- $\alpha, \alpha$ -dimethyl-buttersäure, Dimethyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-essigsäure  $C_8H_{11}O_2Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .** *B.* Durch folgeweise Behandlung von (rohem)  $\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C-O-CO \end{array} \begin{array}{c} | \\ C(CH_3)_2 \end{array}$  mit  $PBr_5$  und mit Wasser (BLANC, *Bl.* [4] 3, 288). — Prismen (aus Petroläther).  $F: 48^\circ$ . Verliert an der Luft langsam  $HBr$ .

**Äthylester  $C_8H_{15}O_2Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .** *B.* Entsteht im Gemisch mit wenig  $CH_2Br \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (vgl. BLANC, *Bl.* [4] 1, 1245) durch folgeweises Behandeln eines Gemisches der Lactone  $\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C-O-CO \end{array} \begin{array}{c} | \\ C(CH_3)_2 \end{array}$  (viel) und  $\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C-O-CO \end{array} \begin{array}{c} | \\ OC-O-CH_2 \end{array}$  (wenig) mit  $PBr_5$  und mit Alkohol (BLANC, *C. r.* 139, 67; *Bl.* [3] 33, 891), neben einer Verbindung  $C_8H_{14}O_2Br_2$  (s. bei  $\begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C-O-CO \end{array} \begin{array}{c} | \\ C(CH_3)_2 \end{array}$ , Syst. No. 2459) (BLANC, *Bl.* [4] 3, 288). —

Ist nicht in reinem Zustand erhalten worden. — Verbindet sich mit Natriumcyanessigester zu  $C_8H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (BLANC, *C. r.* 139, 67; *Bl.* [3] 33, 893). Analog verläuft die Reaktion mit Natriummalonester (BLANC, *Bl.* [4] 3, 288) und Natriumcyanbernsteinsäureester (BLANC, *Bl.* [3] 33, 895).

**3.4-Dibrom-2.2-dimethyl-butansäure-(1),  $\beta, \gamma$ -Dibrom- $\alpha, \alpha$ -dimethyl-buttersäure, Dimethyl- $[\alpha, \beta$ -dibrom-äthyl]-essigsäure, Dimethylvinylelessigsäure-dibromid  $C_8H_{10}O_4Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .** *B.* Aus Dimethylvinylelessigsäure und Brom in Chloroform bei  $0^\circ$  (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 21, 1064; COURTOT, *Bl.* [3] 35, 119). — Nadeln (aus Äther + Petroläther).  $F: 90^\circ$  (C.),  $91^\circ$  (Bouv.). Löslich in Äther und Alkohol (C.). — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in  $\beta$ -Brom- $\alpha, \alpha$ -dimethyl-butyrolacton über (BLAISE, C., *Bl.* [3] 35, 992). Liefert bei der Einw. von Zink und Schwefelsäure

Dimethylvinylessigsäure (C., *Bl.* [3] 35, 660). Gibt bei der Einw. von  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.  $K_2CO_3$  in verd. wäßr. Lösung in der Kälte  $\beta$ -Brom- $\alpha\alpha$ -dimethyl-butyrolacton (C., *Bl.* [3] 35, 660).

Äthylester  $C_8H_{14}O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Dimethylvinylessigsäureäthylester durch Brom (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] 35, 993). — Liefert bei der Einw. einer alkoh. Kaliumacetatlösung bei 135°  $\beta$ -Brom- $\alpha\alpha$ -dimethyl-butyrolacton.

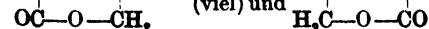
3-Jod-2.2-dimethyl-butansäure-(1),  $\beta$ -Jod- $\alpha\alpha$ -dimethyl-buttersäure, Dimethyl- $[\alpha$ -jod-äthyl]-essigsäure  $C_6H_{11}O_2I = CH_3 \cdot CHI \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von  $\beta$ -Oxy- $\alpha\alpha$ -dimethyl-buttersäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor auf dem Wasserbade (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 118). Aus Dimethylvinylessigsäure und Jodwasserstoff (C., *Bl.* [3] 35, 122). — Krystalle (aus Petroläther). F: 44° (C.). — Liefert bei der Einw. von Pottaschelösung Trimethyläthylen (BLAISE, C., *Bl.* [3] 35, 583).

$\beta$ -Nitro- $\alpha\alpha$ -dimethyl-buttersäure (?)  $C_6H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (?). B. Durch Reduktion einer alkoh. Lösung der  $\beta\beta$ -Dinitro- $\alpha\alpha$ -dimethylbuttersäure (?) (s. u.) mit Natriumamalgam (KULLHEM, A. 167, 45; KACHLER, A. 191, 157). — Monokline (v. ZEPHAROVICH, A. 191, 158) Säulen (aus Wasser). F: 111,5° (KACHLER), 115–116° (KULLHEM). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (KULLHEM). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,23 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 196). Verflüchtigt sich schon unter 100° (KULLHEM). — Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in Methylisopropylketon,  $CO_2$  und Hydroxylamin (KACHLER). Versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes mit  $KNO_3$  und dann mit verdünnter Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit blau; schüttelt man jetzt mit Äther, so färbt sich dieser tiefblau (empfindliche Reaktion; Unterschied von Dinitrodimethylbuttersäure) (KACHLER). —  $NaC_6H_{10}O_4N + 3H_2O$ . Prismen (KULLHEM, A. 167, 47). —  $AgC_6H_{10}O_4N$ . Nadeln (KULLHEM, A. 167, 48). —  $Ba(C_6H_{10}O_4N)_2 + 3H_2O$ . Tafeln (KULLHEM, A. 167, 47). —  $BaC_6H_9O_4N$ . B. Beim Kochen der Säure mit überschüssigem, gesättigtem Barytwasser (KACHLER, A. 191, 161). Nadeln. Verpufft über 120° oder beim Benetzen mit konz. Schwefelsäure. Wird beim Erhitzen mit Barytwasser im geschlossenen Rohr auf 90° nur langsam zersetzt.

$\beta\beta$ -Dinitro- $\alpha\alpha$ -dimethyl-buttersäure (?)  $C_6H_{10}O_6N_2 = CH_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (?). B. Bei anhaltendem Kochen von Campher mit Salpetersäure (KULLHEM, A. 163, 231; KACHLER, A. 191, 143). — Monokline (v. ZEPHAROVICH, A. 191, 144) Krystalle (aus Alkohol). Verflüchtigt sich bei 100°. Schmilzt bei 215° unter Zersetzung (KULLHEM). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht löslich in Alkohol (KULLHEM). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $6,94 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 196). — Das Ammoniumsalz gibt mit Kupferacetat einen im Überschuß des Fällungsmittels leicht löslichen, bläulichen Niederschlag (Trennung von Camphersäure) (KACHLER). — Natriumamalgam reduziert zu  $\beta$ -Nitro- $\alpha\alpha$ -dimethyl-buttersäure (?) und Ammoniak (KULLHEM, KACHLER). Zinn und Salzsäure reduzieren zu Methylisopropylketon,  $NH_3$ ,  $CO_2$  und Hydroxylamin (KACHLER). Beim Erhitzen mit Kalilauge (D: 1,2) im geschlossenen Rohr auf 90° entstehen  $\beta$ -Nitro- $\alpha\alpha$ -dimethylbuttersäure, Methylisopropylketon,  $CO_2$  und salpetrige Säure (KACHLER). Ebenso wirkt Barythydrat (KACHLER). Brom ist selbst bei 150° ohne Wirkung (KACHLER). —  $NH_4C_6H_9O_6N_2$ . Krystalle (KULLHEM, A. 163, 233). —  $NaC_6H_9O_6N_2 + 4H_2O$ . Tafeln (KULLHEM, A. 163, 233). —  $AgC_6H_9O_6N_2$ . Vier- und achtseitige Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (KULLHEM, A. 163, 235). —  $Ca(C_6H_9O_6N_2)_2 + 3H_2O$ . Nadeln (KULLHEM, A. 163, 234). —  $Ba(C_6H_9O_6N_2)_2$ . Krystallisiert nach KULLHEM (A. 163, 234) mit 5 Mol. Wasser, nach KACHLER (A. 191, 156) mit 3 Mol. Wasser.

8. 2.2-Dimethyl-butansäure-(4),  $\beta\beta$ -Dimethyl-buttersäure, tert.-Butylessigsäure  $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation des Alkohols  $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (DELAURE, C. 1906 I, 1233). — Flüssigkeit. E: -11°. Kp: 185–190°.

1-Brom-2.2-dimethyl-butansäure-(4)-äthylester,  $\gamma$ -Brom- $\beta\beta$ -dimethyl-buttersäure-äthylester  $C_8H_{15}O_2Br = CH_3Br \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Im Gemisch mit wenig  $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  durch folgeweise Behandlung eines Gemisches der Lactone  $H_2C \text{---} C(CH_3)_2$  (viel) und  $H_2C \text{---} C(CH_3)_2$  (wenig) mit Phosphorpentabromid und Alkohol



(BLANC, C. r. 141, 204; *Bl.* [3] 33, 902). — Ist nicht in reinem Zustande erhalten worden. — Bei der Einw. von Natriummalonsäureester oder Natriumcyanessigester wird HBr abgespalten unter Bildung von Dimethylcyclopropancarbonsäureester  $(CH_3)_2C \text{---} CH_2 \text{---} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (BLANC, C. r. 145, 79; *Bl.* [4] 1, 1245).

9. **2,3-Dimethyl-butansäure,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-buttersäure,  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethyl-propionsäure,  $\alpha$ -Isopropyl-propionsäure, Methyl-isopropyl-essigsäure**  $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von Methylisopropylacetessigsäureäthylester mit starker Kalilauge (VAN ROMBURGH, *R.* 5, 231). Beim Destillieren von Methylisopropylmalonsäure (VAN ROMB., *R.* 5, 236). Beim Schmelzen von Camphersäure mit Ätzkali (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* 73, 16). — Flüssig. Kp: 189–191°;  $D_{15}^{25}$ : 0,928 (VAN ROMB.). Kp<sub>760</sub>: 189–191° (CR., P.). Kp<sub>767</sub>: 190–192° (SUDBOROUGH, DAVIES, *Soc.* 95, 978). Veresterungsgeschwindigkeit: SUDBOROUGH, DAVIES, *Soc.* 95, 976. —  $AgC_6H_{11}O_2$ . Nadeln (aus Wasser) (VAN ROMB., *R.* 5, 232). —  $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$ . Nadeln (aus starkem Alkohol). In heißem Wasser viel weniger löslich als in kaltem (VAN ROMB., *R.* 5, 237).

**2,3-Dimethyl-butanamid,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-buttersäureamid**  $C_6H_{13}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . Krystalle. F: 129° (VAN ROMBURGH, *R.* 5, 232, 237). Sublimiert leicht.

**2-Brom-2,3-dimethyl-butansäure-(1)-äthylester,  $\alpha$ -Brom- $\alpha,\beta$ -dimethyl-buttersäure-äthylester**  $C_8H_{15}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man vermischt 50 g  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-buttersäure mit 75 g Phosphorpentabromid, fügt nach 1 Stunde allmählich 85 g Brom unter Abkühlen hinzu, erwärmt hierauf allmählich auf 50–100° und gießt schließlich in das 3fache Volumen absoluten Alkohols (PERKIN, *Soc.* 69, 1478). — Sehr stechend riechendes, schweres Öl. Kp<sub>100</sub>: 130°. — Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entsteht Trimethylacrylsäure.

**3-Brom-2,3-dimethyl-butansäure-(1),  $\beta$ -Brom- $\alpha,\beta$ -dimethyl-buttersäure**  $C_8H_{11}O_2Br = (CH_3)_2CBr \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 1 g Trimethylacrylsäure und 5 ccm Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (PERKIN, *Soc.* 69, 1481). Aus 2,3-Dimethylbutanol-(3)-säure-(1) und Bromwasserstoff (P., *Soc.* 69, 1484). — F: gegen 87–88°.

**Äthylester**  $C_8H_{15}O_2Br = (CH_3)_2CBr \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Chlorid der Säure und Alkohol (P., *Soc.* 69, 1484). — Flüssig. Nicht destillierbar.

**2,3-Dibrom-2,3-dimethyl-butansäure,  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\alpha,\beta$ -dimethyl-buttersäure**  $C_6H_{10}O_2Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Trimethylacrylsäure, gelöst in Chloroform, und Brom (PERKIN, *Soc.* 69, 1480). — Krystallpulver (aus Ligroin). F: 190–191° (Gasentwicklung).

**2,2'-Dibrom-2,3-dimethyl-butansäure-(1),  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\alpha$ -isopropyl-propionsäure**  $C_6H_{10}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Isopropyl-acrylsäure und Brom in  $CS_2$  (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 777). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 87°.

**3-Jod-2,3-dimethyl-butansäure-(1),  $\beta$ -Jod- $\alpha,\beta$ -dimethyl-buttersäure,  $\beta$ -Jod- $\alpha,\beta,\beta$ -trimethylpropionsäure**  $C_6H_{11}O_2I = (CH_3)_2CI \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Trimethylacrylsäure oder 2,3-Dimethylbutanol-(3)-säure-(1) und Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (PERKIN, *Soc.* 69, 1481, 1485). — Krystallinisch. F: 80–82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin.

## 10. Derivat einer Carbonsäure $C_6H_{12}O_2$ unbekannter Konstitution.

**Säure**  $C_6H_9O_2Cl_3$ . *B.* Durch Oxydation des bei der Einw. von Chlor auf Acetaldehyd (neben anderen Produkten) entstehenden Aldehyds  $C_6H_9OCl_3$  (Bd. I, S. 695) mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (PINNER, *B.* 10, 1052). — Krystalle. F: 64°. Äußerst leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwerer in Ligroin, fast gar nicht in Wasser. — Geht durch Zink und Salzsäure in eine Säure  $C_6H_{10}O_2$  (s. Syst. No. 163) über.

## 7. Carbonsäuren $C_7H_{14}O_2$ .

1. **Heptansäure, Hexan- $\alpha$ -carbonsäure, Önanthsäure**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . *V.* Im Kalmusöl (THOMS, BECKSTROEM, *B.* 35, 3187). — *B.* Aus Normalhexylcyanid durch Verseifung mit Kali (FRANCHIMONT, *A.* 165, 237; LIEBEN, JANECEK, *A.* 167, 139). Durch Oxydation von prim.-n-Heptylalkohol mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (SCHORLEMMER, *A.* 161, 279; 170, 141). Bei der Einw. von Schwefelsäure auf 1-Nitroheptan (WORSTALL, *Am.* 22, 165). Durch Oxydation von Önanthol mit Salpetersäure (BUSSY, *A.* 60, 248; TILLEY, *A.* 67, 107) oder mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (FOURNIER, *Bl.* [4] 5, 921). Aus 1-Methylcyclohexanon-(2) in wäbr.-alkoh. Lösung durch Belichtung, neben dem Aldehyd  $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$  (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 17, I, 182; *B.* 41, 1074). Bei der Reduktion von Rhamnohexonsäure  $CH_3 \cdot [CH$

$\text{OH}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  durch Jodwasserstoffsäure (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 21, 2175). Beim Kochen von Glykoheptonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_8$  mit Jodwasserstoffsäure (KILIANI, *B.* 19, 1130). Durch Oxydation der Ölsäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 50) und des Ricinusöls (TILLEY, *A.* 39, 160; WAHLFORSS, *B.* 21 Ref., 711; vgl. ARZBÄCHER, *A.* 73, 199) mit Salpetersäure. Entsteht neben n-Caprinsäure beim Erhitzen von Ricinusöl mit verdünnter Salpeter-Schwefelsäure (TRIPIER, *Bl.* [3] 11, 99). Neben n-Caprinsäure, Önanthol und Alkoholen beim Einleiten von Luft in Ricinusöl bei 160° (Chem. Fabr. Flörsheim, D. R. P. 167137; *C.* 1906 I, 796). Beim Ranzigwerden der Fette und der Ölsäure (SCALA, *C.* 1898 I, 439; *G.* 38 I, 311). Entsteht in kleiner Menge bei der trocknen Destillation von Kolophonium (Lwow, *B.* 20, 1021). — *Darst.* In ein warmes Gemisch von 300 g Kaliumdichromat, 450 g Schwefelsäure und 900 g Wasser werden 300 g Önanthol eingetragen; man kocht einige Stunden und hebt die gebildete Önanthsäure ab; durch Destillation der sauren Flüssigkeit wird noch etwas Önanthsäure gewonnen. Man löst sie in Natronlauge, zersetzt das trockne Natriumsalz durch Schwefelsäure und fraktioniert die freie Säure nach dem Entwässern über Phosphor-pentoxyd (GRIMSHAW, SCHORLEMMER, *A.* 170, 141). — Man erwärmt 1 Tl. Önanthol mit 2 Tln. verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure [D: 1,4] und 2 Vol. Wasser) und mäßigt die heftige Reaktion durch zeitweiliges Abkühlen, destilliert die erhaltene Säure unter vermindertem Druck und stellt aus der destillierten Säure das Bariumsalz dar (KRAFFT, *B.* 15, 1717).

Schwach talgartig riechende Flüssigkeit. Erstarrt und schmilzt bei  $-10,5^\circ$  (GR., SCH.); F:  $-10^\circ$  (LUMSDEN, *Soc.* 87, 93),  $-6^\circ$  (FOURNIER, *Bl.* [4] 5, 921). Kp: 223—223,5° (ZANDER, *A.* 224, 69); Kp<sub>743,4</sub>: 222,4° (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 141); Kp<sub>13</sub>: 114—115° (FOURNIER, *Bl.* [4] 5, 921); Kp unter verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 13, 41; 26, 593. D°: 0,9350; D<sup>20</sup>: 0,9183; D<sup>40</sup>: 0,9016 (LI., J.); D°: 0,9313 (Z.); D<sup>14,1</sup>: 0,9216 (EIJKMAN, *C.* 1909 II, 2146); D<sup>15</sup>: 0,9224; D<sup>24,1</sup>: 0,8893 (PERKIN, *Soc.* 69, 1172); D<sup>18</sup>: 0,9212 (LU.); D<sup>17,1</sup>: 0,9186; D<sup>79,1</sup>: 0,8669 (EIJKMAN, *R.* 12, 164). Ausdehnung: ZANDER, *A.* 224, 69. 100 g Wasser lösen bei 15° 0,241 g Önanthsäure (LU.). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* 83, 1428. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,42505 (LU.); n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,41923, n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,42663, n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,43106 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* 117, 382); n<sub>D</sub><sup>17,1</sup>: 1,42198, n<sub>D</sub><sup>17,1</sup>: 1,42937, n<sub>D</sub><sup>17,1</sup>: 1,39770, n<sub>D</sub><sup>79,1</sup>: 1,40461 (EIJKMAN, *R.* 12, 164); n<sub>D</sub><sup>14,1</sup>: 1,42363 (EIJKMAN, *C.* 1909 II, 2146). Molekularrefraktion: EIJKMAN, *R.* 12, 164. Mol. Verbrennungswärme bei konstantem Volum (flüssig): 994,7 Cal. (STOHMANN u. a., *J. pr.* [2] 49, 111). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 575; 69, 1236. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $1,31 \times 10^{-5}$  (FRANKE, *Ph. Ch.* 16, 486),  $1,46 \times 10^{-5}$  (DRUCKER, *Ph. Ch.* 52, 644). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 330. — Wird durch Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure und Propionsäure oxydiert (ERLENMEYER, *B.* 10, 637). Durch Elektrolyse der Lösungen von önanthsaurem und essigsaurem Kalium wird Heptan gebildet (WURTZ, *A.* 96, 371; SCHORLEMMER, *A.* 136, 263). Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* 93, 214.

$\text{KC}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$  (MEHLIS, *A.* 185, 363). —  $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2$ . Grüne Prismen (aus absolutem Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol (FRANCHIMONT, *A.* 165, 247). —  $\text{AgC}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$ . Prismen (aus Wasser) (FR.). Löslichkeit in Wasser zwischen 2° und 73°: ALTSCHUL, *M.* 17, 574. —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Ziemlich löslich in Alkohol (FRANCHIMONT, *A.* 165, 245). 100 ccm der bei 8,5° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,9046 g wasserfreies Salz (GRIMSHAW, SCHORLEMMER, *A.* 170, 146). Löslichkeit in Wasser zwischen 0,5° und 77,5°: ALTSCHUL, *M.* 17, 575, zwischen 0° und 100°: LUMSDEN, *Soc.* 81, 358. Die Löslichkeit in Wasser zeigt ein Minimum bei 47,5° (ALTSCHUL). —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2$ . Blättchen (aus Wasser). F: 238—239° (M., *A.* 185, 364), 240° (FR., *A.* 165, 244). Ziemlich löslich in kochendem Alkohol (FR.). 100 ccm der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 12° 1,774 g Salz (G., S.). 1 Tl. löst sich bei 22° in 64 Tln. Wasser (M.). 100 Tle. der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 8—10° 1,6743 Tle. Salz (LI., J., *A.* 187, 148). Löslichkeit in Wasser zwischen 1,6° und 30,7°: LANDAU, *M.* 14, 711. Die kalt gesättigte wäßrige Lösung scheidet beim Erhitzen einen Teil des Salzes ab (Lwow, *B.* 20, 1022). —  $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisches Pulver. F: 91—92°. In Wasser sehr schwer löslich, leicht in heißem absolutem Alkohol, daraus in alkoholphaltigen Prismen krystallisierend. Schmilzt wasserfrei bei 131—132° (FR., *A.* 165, 245). —  $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (aus Alkohol). Leicht in Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser löslich. F: 95—96° (FR., *A.* 165, 246). —  $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2$ . Tafeln (aus Methylalkohol). F: 106,5°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, leicht löslich in Methylalkohol (BORNWATER, *R.* 26, 413). —  $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2$ . Blättchen (aus heißem Wasser). F: 79—80° (FR.), 78° (MEHLIS, *A.* 185, 365).

**Methylester der Önanthsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus Önanthsäure und Methylalkohol durch HCl (NEUHOFF, *J.* 1866, 323) oder durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (GARTENMEISTER, *A.* 233, 281). — Flüssig. Kp: 172,5—173,5° (CAHOURS, DEMARCAY, *Bl.* [2] 34, 481); Kp<sub>760</sub>:

172,1° (G.).  $D_4^{20}$ : 0,8981 (G.);  $D_4^{25}$ : 0,887 (N.);  $D_4^{25}$ : 0,8806 (LUMSDEN, *Soc.* 87, 93);  $D^{16}$ : 0,889 (C., D.). Ausdehnung: G.  $n_D^{25}$ : 1,41366 (Lv.).

**Äthylester**  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Önanthensäure und Alkohol durch Schwefelsäure (FRANCHIMONT, A. 165, 243). Aus önanthensaurem Silber durch Erhitzen mit Äthyljodid (MEHLIS, A. 185, 366). — Obstartig riechende Flüssigkeit von brennendem Geschmack. —  $Kp_{747,6}$ : 189,3° (korr.) (LIEBEN, JANECEK, A. 187, 143);  $Kp_{760}$ : 187—188° (HENRY, R. 24, 362);  $Kp_{760}$ : 187,1° (GARTENMEISTER, A. 233, 282).  $D_4^{20}$ : 0,8879 (L., J.); 0,8861 (G.);  $D_4^{16}$ : 0,8714 (Lv.);  $D_4^{15}$ : 0,8720 (PERKIN, *Soc.* 69, 1172);  $D_4^{25}$ : 0,8716 (L., J.);  $D_4^{25}$ : 0,8589 (L., J.);  $D_4^{25}$ : 0,8313 (P.). Ausdehnung: G.  $n_D^{25}$ : 1,41436 (Lv.). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576; 69, 1236. — Einw. von Chlor auf Önanthensäureäthylester: MALAGUTI, A. ch. [2] 70, 363; A. 33, 35.

**Propylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp_{760}$ : 206,4°;  $D_4^{20}$ : 0,8824; Ausdehnung: GARTENMEISTER, A. 233, 283.  $D_4^{25}$ : 0,8682;  $n_D^{25}$ : 1,41835 (LUMSDEN, *Soc.* 87, 93).

**Butylester**  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp_{760}$ : 225,1°;  $D_4^{20}$ : 0,8807; Ausdehnung: GARTENMEISTER, A. 233, 284.

**Ester des linksdrehenden Methyläthylcarbinols** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot [CH]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp_{760}$ : 232—235°;  $D_4^{20}$ : 0,861;  $n_D^{25}$ : 1,4238 (GUYE, CHAVANNE, Bl. [3] 15, 282).  $[\alpha]_D^{25}$ : +2,88° (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung) (GUYE, Bl. [3] 25, 549).

**n-Heptylester**  $C_{14}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . B. Aus önanthensaurem Silber und Heptyljodid bei 100—180° (CROSS, *Soc.* 32, 127; GARTENMEISTER, A. 233, 284). Aus Önanthol bei der Einw. von Aluminiumäthylat, neben anderen Produkten (TISCHTSCHENKO, ALEXANDROW, ZH. 38, 508; C. 1906 II, 1554). —  $Kp_{760}$ : 270—272°;  $D_4^{16}$ : 0,870 (CROSS, B. 10, 1602).  $Kp_{760}$ : 274,6°;  $D_4^{20}$ : 0,8761 (G.).  $Kp$ : 276—278° (korr.);  $D_4^{15}$ : 0,86522,  $D_4^{25}$ : 0,85933 (PERKIN, *Soc.* 45, 503).  $Kp$ : 276,5—278,5°;  $Kp_{24}$ : 157,5—158,5° (T., A.). Ausdehnung: G. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576.

**n-Octylester**  $C_{15}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ .  $Kp_{760}$ : 290,4°;  $D_4^{20}$ : 0,8757; Ausdehnung: GARTENMEISTER, A. 233, 285.

**Önanthensäureanhydrid**  $C_{14}H_{26}O_3 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO)_2O$ . Dickflüssig, reagiert neutral. F: 17° (KRAFFT, ROSING, B. 33, 3576).  $Kp$ : 268—271° (MEHLIS, A. 185, 371);  $Kp$ : 255—258° (FORSSELLES, WAHLFORSS, B. 25 Ref., 637);  $Kp_{15}$ : 164,5° (K., R.);  $Kp_{20}$ : 167—169° (FOURNIER, Bl. [4] 5, 925).  $D_4^{16}$ : 0,9217 (LUMSDEN, *Soc.* 87, 93);  $D^{17}$ : 0,9123 (F., W.);  $D^{21}$ : 0,932 (M.).  $n_D^{25}$ : 1,43346 (Lv.).

**Heptanoylchlorid, Önanthensäurechlorid**  $C_7H_{13}OCl = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot COCl$ . Stechend riechende Flüssigkeit.  $Kp$ : 145°;  $Kp_{23}$ : 77° (KRAFFT, B. 19, 2987);  $Kp_{15}$ : 68° (K., B. 33, 3576);  $Kp$ : 170° (BÉHAL, Bl. [3] 6, 133), 168—172° (FORSSELLES, WAHLFORSS, B. 25 Ref., 637), 174—175° (FREUNDLER, Bl. [3] 13, 833), 175° (LUMSDEN, *Soc.* 87, 93).  $D_4^{25}$ : 0,9669 (Lv.);  $D^{17}$ : 0,9667 (F., W.);  $D^{20}$ : 0,9590 (FREU.).  $n_D^{25}$ : 1,43447 (Lv.). — Gibt beim Erwärmen mit Natriumazid in Benzol n-Hexyl-isocyanat (SCHROETER, B. 42, 3358).

**Heptanamid, Önanthensäureamid**  $C_7H_{15}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen von önanthensaurem Ammonium auf 230° im Einschlußrohr (HOFMANN, B. 15, 983). Aus Önanthensäureanhydrid und konz. Ammoniak (CHIOZZA, MALERBA, A. 91, 103). Beim Erwärmen von Önanthensäure mit Rhodankalium (neben anderen Produkten) (MEHLIS, A. 185, 369). Durch Eintropfen von Önanthensäurechlorid in Ammoniak (ASCHAN, B. 31, 2348). Aus Hexyl-phenyl-keton und gelbem Schwefelammonium bei 180—190° unter Druck, neben anderen Produkten (WILLGERODT, MERK, J. pr. [2] 80, 199). — Blättchen (aus Wasser) (CH., MA.); Nadeln (aus Alkohol) (ME.). F: 93—94° (A.), 94—95° (ME.), 95° (CH., MA.; H.), 96° (LUMSDEN, *Soc.* 87, 93).  $Kp$ : 250—258° (Mm.).  $D_4^{15}$ : 0,8489;  $n_D^{25}$ : 1,41745;  $n_D^{15}$ : 1,42547 (EIJKMAN, R. 12, 173). — Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (Mm.). — Gibt bei Reduktion mit Natrium und Amylalkohol Heptylalkohol und wenig Heptylamin (SCHEUBLE, LÖBL, M. 25, 1087).

**Önanthiminomethyläther**  $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(NH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Önanthensäurenitril und Methylalkohol (PINNER, B. 28, 474). —  $C_8H_{17}ON + HCl$ . Blätter. F: 88°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen in Önanthensäureamid und Methylchlorid. Zerfällt mit Wasser in Önanthensäuremethylester und  $NH_4Cl$ . Bei längerer Einw. von Ammoniak entsteht salzsaurer Heptenylamidin (s. S. 341).

**Önanthiminoäthyläther**  $C_9H_{19}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Wie beim Methyläther (P., B. 28, 474). —  $C_9H_{19}ON + HCl$ . Blätter. F: 67°.

**Önanthiminopropyläther**  $C_{10}H_{21}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(NH) \cdot O \cdot C_3H_7$ . —  $C_{10}H_{21}ON + HCl$ . Blätter. F: 70° (P., B. 28, 474).

**Heptannitril, Önanthsäurenitril, n-Hexylcyanid**  $C_7H_{13}N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CN$ . B. Aus Önanthsäure durch Erwärmen mit Kaliumrhodanid, neben anderen Produkten (MEHLIS, A. 185, 367). Aus Önanthaldoxim  $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(N \cdot OH)$  durch Wasserentziehung mittels Essigsäureanhydrids (LACH, B. 17, 1572), mittels Thionylchlorids (MOUREU, Bl. [3] 11, 1068) oder mittels Bleioxyds (BORSCH, B. 30, 2503). Beim Kochen von 1 Tl. Önanthol mit 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,23) (HELL, KITROSKY, B. 24, 983; vgl. WAHLFORSS, B. 23 Ref., 405). Durch zweistündiges Erhitzen von 1-Jod-hexan mit Kaliumcyanid (HENRY, C. 1905 II, 214; R. 24, 361). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch und sehr unangenehmem Geschmack. Kp: 175–178° (korr.) (ME.); Kp<sub>765</sub>: 183–184° (HENRY). D<sub>20</sub>: 0,895 (ME.); D<sub>20</sub>: 0,8153 (H.). Unlöslich in Wasser. n: 1,4195 (H.).

**Heptanamidin, Heptenylamidin, Önanthamidin**  $C_7H_{15}N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(NH) \cdot NH_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Stehen von salzsaurem Önanthiminomethyläther (s. S. 340) mit alkoholischem Ammoniak (PINNER, B. 28, 474). —  $C_7H_{15}N_2 + HCl$ . Kristalle (aus Aceton + Äther). F: 66°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aceton, unlöslich in Äther. —  $C_7H_{15}N_2 + HNO_3$ . Prismen. F: 131°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $(C_7H_{15}N_2)_2 + H_2CrO_4$ . Gelbe Blätter (aus Wasser). F: 149°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $(C_7H_{15}N_2 + HCl)_2 + PtCl_4$ . Goldgelbe Nadeln. F: 157°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Önanthhydroxamsäure**  $C_7H_{15}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot OH$ . B. Zu einer Lösung von 3 g Benzolsulfonhydroxamsäure in wenig Alkohol fügt man 20 ccm Doppelnormalkalilauge und 2 g Önanthol (ANGELICO, FANARA, G. 31 II, 36). — Schuppen (aus Benzol). F: 75–76°. — Wird durch Schwefelsäure in Önanthsäure und Hydroxylamin gespalten.

**Heptanamidoxim, n-Heptenylamidoxim, Önanthamidoxim**  $C_7H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH_2$ . B. Aus Önanthsäurenitril und Hydroxylamin (FORSELLES, WAHLFORSS B. 25 Ref., 637). — F: 48–49°.

**2-Brom-heptansäure-(1), α-Brom-önanthsäure**  $C_7H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Önanthsäure mit 1 Mol.-Gew. Brom auf 120° bis 125° (CAHOUS, A. Spl. 2, 83; HELL, SCHÜLE, B. 18, 625). — Flüssig; siedet nicht unzersetzt (HELMS, B. 8, 1168). Kp: 250° (Zers.) (CAHOUS).

**Äthylester**  $C_9H_{17}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssigkeit. Kp<sub>11</sub>: 105–110° (korr.) (RUPE, RONUS, LÖTZ, B. 35, 4268). Kp: ca. 225° (Zers.); flüchtig mit Wasserdampf; D<sub>15,4</sub>: 1,211 (HELL, SCHÜLE, B. 18, 625). — Liefert mit Chinolin bei 185° den Ester der Hepten-(2)-säure-(1) neben kleineren Mengen des Esters der Hepten-(3)-säure-(1) (R., R., L.). Durch zweitägiges Kochen der alkoholischen Lösung mit Kaliumcyanid entsteht n-Amylmalonsäure-äthylester-nitril (H., SCH.).

**4-Brom-heptansäure-(1), γ-Brom-önanthsäure**  $C_7H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Hepten-(3)-säure-(1)  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  und Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (SCHMIDT, A. 255, 79). — Dickflüssig. — Wird schon durch kaltes Wasser allmählich in HBr und γ-Oxy-önanthsäurelacton zerlegt.

**7-Brom-heptansäure-(1), ζ-Brom-önanthsäure**  $C_7H_{13}O_2Br = CH_2Br \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt ζ-Phenoxy-önanthsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 80°; das Rohprodukt wird beim Abblasen des entstandenen Phenols in Oxyönanthsäure übergeführt und aus dieser wird durch Eindampfen unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure die ζ-Brom-önanthsäure regeneriert (v. BRAUN, B. 30, 4364). — Weiße Krystallmasse. F: 30–31°. Kp<sub>12</sub>: 165–167°; siedet unter gewöhnlichem Druck (bei Destillation kleiner Mengen ohne wesentliche Zersetzung) zwischen 280 und 300°. Unlöslich in kaltem Ligroin, in den anderen Lösungsmitteln löslich. — Färbt sich nach längerer Zeit gelblich. Wird beim Kochen mit Wasser in HBr und ζ-Oxy-önanthsäure gespalten.

**7-Jod-heptansäure-(1), ζ-Jod-önanthsäure**  $C_7H_{13}O_2I = CH_2I \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Heptanol-(7)-säure-(1) durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (BAEYER, VILLIGER, B. 33, 864). — Blättchen. F: 49–51°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzin; in den anderen Lösungsmitteln löslich.

**2. 2-Methyl-hexansäure-(1), Hexan- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Methyl-capronsäure, Methylbutylelessigsäure**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Verseifen des aus 2-Jod-hexan und Cyankalium entstehenden Nitrils durch 5tägiges Kochen mit alkoholischem Kali (RASETTI, *Bl.* [3] 33, 691; vgl. HECHT, *A.* 209, 313). Bei der Reduktion von d-Fructoheptonsäure  $CH_2(OH) \cdot [CH \cdot OH]_3 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot OH$  mit HI (KILIANI, *B.* 18, 3071). Durch Verseifen von Methylbutylacetessigsäureäthylester (KILIANI, *B.* 19, 225). Durch Erhitzen der Methylbutylmalonsäure auf  $180^\circ$  (RASETTI, *Bl.* [3] 33, 689). — Flüssigkeit.  $Kp_{760}$ :  $209,6^\circ$  (K.). Mit Alkohol, Äther, Methylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol in jedem Verhältnis mischbar (H.). — Bei der Oxydation mit Dichromat und Schwefelsäure entstehen Buttersäure, Essigsäure, Kohlensäure (HECHT, *A.* 269, 321). —  $Ca(C_7H_{13}O_2)_2 + H_2O$ . In der Kälte leichter löslich als in der Hitze (R.). —  $Ca(C_7H_{13}O_2)_2 + 6H_2O$ . Nadeln, die an der Luft rasch verwittern. 100 Tle. Wasser von  $16,5^\circ$  lösen 8,5 Tle., 100 Tle. Wasser von  $17,5^\circ$  lösen 7,8 Tle. wasserfreies Salz (K., *B.* 19, 226). Die kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen. —  $Sr(C_7H_{13}O_2)_2 + 4H_2O$ . Lange, rasch verwitternde Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei  $17^\circ$  11,3 Tle. wasserfreies Salz (K.).

**Methylester**  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methylbutylelessigsäurechlorid und absol. Methylalkohol oder durch Esterifizieren der freien Säure mit Methylalkohol und HCl (RASETTI, *Bl.* [3] 33, 689). —  $Kp_{760}$ :  $159-160^\circ$ .

**Äthylester**  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Esterifizieren der freien Säure mit absol. Alkohol und HCl (RASETTI, *Bl.* [3] 33, 690). —  $Kp_{760}$ :  $174-175^\circ$ .

**Chlorid**  $C_7H_{13}OCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$ . *B.* Aus Methylbutylelessigsäure und Phosphortrichlorid (RASETTI, *Bl.* [3] 33, 690).

**Amid**  $C_7H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid und trockenem Ammoniak in Benzol (RASETTI, *Bl.* [3] 33, 690). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). *F.*:  $70-72,5^\circ$ . Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Kohlenstofftetrachlorid und Schwefelkohlenstoff.

**Brommethyl-butyl-essigsäure-äthylester**  $C_9H_{17}O_2Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2Br) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man behandelt  $\alpha$ -Butyl-acrylsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure und esterifiziert die nicht krystallisierende Brommethyl-butyl-essigsäure mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 781). —  $Kp_{18}$ :  $120-121^\circ$ .

**3. 2-Methyl-hexansäure-(6),  $\delta$ -Methyl-n-pentan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\delta$ -Methyl-capronsäure, Isoamylelessigsäure**  $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (vgl. S. 344 Nr. 7). *B.* Durch Oxydation von 2-Methyl-hexanol-(6) mit alkalischer Permanganat-Lösung (FOURNIER, *C. r.* 144, 333; *Bl.* [4] 5, 920; vgl. auch GRIMSHAW, *A.* 166, 168). Entsteht neben anderen Produkten bei mehrtägigem Überleiten von Kohlenoxyd über ein auf  $180^\circ$  erhitztes Gemisch aus (42 g) Natriumacetat und trockenem Natriumisoamylat (mit 12 g Natrium bereitet).  $NaC_2H_3O_2 + C_7H_{11}ONa + CO = NaC_7H_{13}O_2 + NaHCO_3$  (POETSCH, *A.* 218, 66). Aus Natriumisoamylat und Äthylacetanilid  $C_2H_5 \cdot N(C_6H_5) \cdot (CO \cdot CH_3)$  bei  $150-170^\circ$  (NEF, *A.* 318, 145). Durch Verseifung von Isoamylacetessigester mit alkoholischem Kali (FRANKLAND, DUFFA, *A.* 188, 339). Bei der Destillation von Isoamylmalonsäure (PAAL, HOFFMANN, *B.* 23, 1498). — Öl von unangenehmem Geruch (P., H.).  $Kp$ :  $208-210^\circ$  (unkorr.);  $D_{20}^{25}$ : 0,912243 (PA., H.).  $Kp$ :  $212-213^\circ$  (unkorr.),  $216,5-218^\circ$  (korr.);  $D_{15}^{15}$ : 0,9260 (POE.).  $Kp$ :  $212^\circ$  (unkorr.);  $Kp_{18}$ :  $112^\circ$ ;  $D_{20}^{25}$ : 0,912 (NEF).  $Kp$ :  $212-214^\circ$ ;  $Kp_{18}$ :  $107-108^\circ$  (FOURNIER, *Bl.* [4] 5, 925). —  $NaC_7H_{13}O_2 + H_2O$ . Feinkörnige Krystalle (POE.). —  $AgC_7H_{13}O_2$  (GRIMSHAW, *A.* 166, 168). —  $Ca(C_7H_{13}O_2)_2$ . Krystallkruste. Schwer löslich in heißem Wasser (PA., H.). —  $Ca(C_7H_{13}O_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Seideglänzende Nadeln. Verliert das meiste Krystallwasser über Schwefelsäure, den Rest erst bei  $160^\circ$  (POE.).

**Methylester**  $C_9H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp$ :  $166-167,5^\circ$  (korr.);  $D_{15}^{15}$ : 0,8840 (POETSCH, *A.* 218, 68).

**Äthylester**  $C_9H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig.  $Kp$ :  $181,5^\circ$  bis  $182,5^\circ$  (korr.) (POETSCH, *A.* 218, 69),  $177^\circ$  (unkorr.) (PAAL, HOFFMANN, *B.* 23, 1499).  $D_{15}^{15}$ : 0,8720 (POE.).

**Isoamylelessigsäureanhydrid**  $C_{14}H_{26}O_3 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO]_2O$ . *B.* Aus Isoamylelessigsäure und Acetylchlorid bei  $120-180^\circ$  (FOURNIER, *Bl.* [4] 5, 925). —  $Kp_{18}$ :  $154^\circ$ .

**2-Methyl-hexanoylchlorid-(6), Isoamylelessigsäurechlorid**  $C_7H_{13}OCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ . *B.* Aus Isoamylelessigsäure und Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade (PONZIO, DE GASPARI, *G.* 28 II, 277). —  $Kp_{760}$ :  $168-169^\circ$ .

**2-Methyl-hexanamid-(6), Isoamylessigsäureamid**  $C_7H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Krystalle (aus Wasser, Essigester oder Kohlenstofftetrachlorid). F:  $103^\circ$ . Löslich in Chloroform und Benzol (FOURNIER, *B.* [4] 5, 925).

**3-Brom-2-methyl-hexansäure-(6),  $\gamma$ -Brom-isoamylessigsäure**  $C_7H_{13}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 2-Methyl-hexen-(3)-säure-(6)  $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  und bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure (ZANNER, *A.* 255, 93). — Öl. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HBr und das Lacton der  $\gamma$ -Oxy-isoamylessigsäure.

**4-Brom-2-methyl-hexansäure-(6),  $\beta$ -Brom-isoamylessigsäure**  $C_7H_{13}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 9tägigem Stehen von 2-Methyl-hexen-(4)-säure-(6)  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit überschüssiger, bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, FEURER, *A.* 283, 140). — Nadelchen. F:  $26-27^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol usw. — Beim Kochen mit Wasser entstehen 2-Methyl-hexen-(3)-säure-(6), 2-Methyl-hexen-(4)-säure-(6) und Hexylen.

**Äthylester der 5-Brom-2-methyl-hexansäure-(6),  $\alpha$ -Brom-isoamylessigsäure-äthylester**  $C_9H_{17}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man behandelt Isoamylessigsäure mit Brom und Phosphorpentabromid und führt das entstandene Bromisoamylessigsäurebromid in den Äthylester über (LAWRENCE, *P. Ch. S.* No. 212). — Kp<sub>65</sub>:  $146^\circ$ .

**3,4-Dibrom-2-methyl-hexansäure-(6),  $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-isoamylessigsäure**  $C_7H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 2-Methyl-hexen-(3)-säure-(6)  $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , gelöst in Schwefelkohlenstoff, und 1 Mol.-Gew. Brom unter Kühlung (FITTIG, WOLFF, *A.* 288, 180). — Monoklin-prismatische (FEURER, *A.* 288, 180; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 490) Tafeln (aus  $CS_2$ ). F:  $102-103^\circ$ . — Bei längerem Kochen mit Wasser entstehen die Lactone  $(CH_3)_2CH \cdot C=CH \cdot CH_2$  und  $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2$  und  $\delta$ -Dimethyl-lävulinsäure.

**Nitril**  $C_7H_{11}NBr_2 = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus 2-Methyl-hexen-(3)-nitril-(6) durch Brom in Schwefelkohlenstoff (STRASSMANN, *M.* 18, 727). — Perlmutterglänzende Plättchen (aus Äther-Ligroin). F:  $67^\circ$ .

**4,5-Dibrom-2-methyl-hexansäure-(6),  $\alpha$ , $\beta$ -Dibrom-isoamylessigsäure**  $C_7H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Brom, gelöst in Schwefelkohlenstoff, in 1 Mol.-Gew. 2-Methyl-hexen-(4)-säure-(6) unter Kühlung (FITTIG, FEURER, *A.* 283, 138). — Monoklin-prismatische (vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 490) Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff). F:  $116-117^\circ$ .

**2,3,3-Tribrom-2-methyl-hexansäure-(6),  $\gamma$ , $\gamma$ , $\delta$ -Tribrom-isoamylessigsäure**  $C_7H_{11}O_2Br_3 = (CH_3)_2CBr \cdot CBr_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man oxydiert 3-Brom-2-methyl-hepten-(2)-on-(6)  $(CH_3)_2C \cdot CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  mit NaOBr und behandelt die entstandene Brommethylhexensäure mit Brom in Eisessig (WALLACH, BLEMBEL, *A.* 319, 103). — Krystalle (aus heißem Alkohol). F:  $161^\circ$ .

**4. 3-Methyl-hexansäure-(1),  $\beta$ -Methyl-pentan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Methyl-capronsäure**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (vgl. S. 344 No. 7).

**4,5-Dibrom-3-methyl-hexansäure-(1),  $\gamma$ , $\delta$ -Dibrom- $\beta$ -methyl-pentan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma$ , $\delta$ -Dibrom- $\beta$ -methyl-capronsäure**  $C_7H_{12}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3-Methylhexen-(4)-säure-(1) und Brom in geringer Ausbeute (v. PECHMANN, *B.* 33, 3340). — Tafelchen (aus Chloroform + Ligroin). F:  $135-136^\circ$ . Unlöslich in Wasser.

**5. 3-Methyl-hexansäure-(6),  $\gamma$ -Methyl-pentan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma$ -Methyl-capronsäure**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**a) Rechtsdrehende Form, d-Amyl-essigsäure**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Verfein von akt. Amylacetessigester (bereitet mittels des Alkohols von CLAUDON) (s. Bd. I, S. 386) mit wäBr.-alkoh. Kalilauge (WELT, *A. ch.* [7] 6, 132). — Kp<sub>760</sub>:  $221^\circ$ ; D<sub>20</sub>: 0,9149; D<sub>4</sub>: 0,8902. Sehr wenig löslich in Wasser.  $[a]_D$ :  $+8,44^\circ$  bei  $20^\circ$ ,  $+7,64^\circ$  bei  $54^\circ$  (WE.).  $[a]_D$ :  $+8,53^\circ$  bei ca.  $15^\circ$  (WALDEN, *B.* 38, 399). Spezifische Drehung in verschiedenen Lösungsmitteln: Für c = 12 und t = ca.  $15^\circ$  ist  $[a]_D$  in Benzol  $+4,9^\circ$ , in Chloroform  $+6^\circ$ , in Aceton  $+6,5^\circ$ , in Methylalkohol  $+7,6^\circ$  (WALDEN, *B.* 38, 399).

**Methylester**  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Flüssig. Kp:  $158^\circ$  bis  $164^\circ$ ; D<sub>20</sub>: 0,8764; D<sub>4</sub>: 0,8449;  $[a]_D$ :  $+6,71^\circ$  bei  $25^\circ$ ,  $+5,92^\circ$  bei  $75^\circ$  (WELT, *A. ch.* [7] 6, 133).

**Äthylester**  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Kp: 173–179°;  $D^{21}_4$ : 0,8644;  $D^{22}_D$ : 0,8250;  $[\alpha]_D$ : +6,66° bei 21°, +5,87° bei 72° (WELT, A. ch. [7] 6, 133).

b) **Inaktive Form, d,l-Amyl-essigsäure**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) in wäbr.-alkoh. Lösung durch Belichtung, neben dem Aldehyd  $CH_3 \cdot CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$  (?) (CIAMICIAN, SILBER, R. A. L. [5] 17 I, 185; B. 41, 1078). — Kp: 217–218°. —  $AgC_7H_{13}O_2$ .

6. **3-Methylsäure-hexan, Hexan- $\gamma$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl-valeriansäure, Äthyl-propyl-essigsäure**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Verseifung des aus 3-Jod-hexan und Cyankalium entstehenden Nitrils durch 5tägiges Kochen mit alkoh. Kalilauge (RASETTI, Bl. [3] 33, 691; vgl. HECHT, A. 209, 313). Durch Verseifen von Äthylpropylacetessigsäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge (KILIANI, B. 19, 227). Durch Erhitzen der Äthylpropylmalonsäure auf 180° (RASETTI, Bl. [3] 33, 685). — Farbloses Öl. Kp<sub>760</sub>: 209,2° (korr.) (K.), 208–209° (R.). Löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser (R.). Mol. Verbrennungswärme bei konst. Volum (flüssig): 994,7 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 108).

$Cu(C_7H_{13}O_2)_2$ . Dunkelgrüne Warzen (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser (K.). —  $AgC_7H_{13}O_2$ . Sehr feine, verfilzte Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 0,312 Tle. Salz (K.). —  $Ca(C_7H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$ . Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 19,5° 11,4 Tle. wasserfreies Salz. Die kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen (R.). —  $Sr(C_7H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$ . Kleine, stark glänzende Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 18,5° 27,9 Tle. wasserfreies Salz (K.). —  $Pb(C_7H_{13}O_2)_2 + 3H_2O$  (?). Lange Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (K.).

**Methylester**  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylpropyl-essigsäurechlorid und absol. Methylalkohol (RASETTI, Bl. [3] 33, 686). — Flüssig. Kp: 155–156,5°.

**Äthylester**  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Esterifizierung der freien Säure (RASETTI, Bl. [3] 33, 686). — Flüssig. Kp: 169–171°.

**Chlorid**  $C_7H_{13}OCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COCl) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylpropyl-essigsäure und Phosphortrichlorid (RASETTI, Bl. [3] 33, 687). — Flüssig. Kp: 158–160°.

**Amid**  $C_7H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Chlorid und trockenem Ammoniak in Benzol-Lösung (RASETTI, Bl. [3] 33, 687). — Krystalle (aus  $CS_2$ ). F: 102,5–103,5° (R.). Löslich in Wasser (R.). — Beim Bromieren entsteht Äthylpropyl-bromacetamid (KALLE & Co., D. R. P. 166359; C. 1906 I, 616).

**3-Brom-3-methylsäure-hexan,  $\gamma$ -Brom-hexan- $\gamma$ -carbonsäure, Äthyl-propyl-bromessigsäure**  $C_7H_{13}O_2Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylpropyl-malonsäure und Brom bei 160–180° (KALLE & Co., D. R. P. 175585; C. 1906 II, 1693). — Flüssig. Kp: 212–213°.

**Amid**  $C_7H_{15}ONBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylpropyl-bromacetylchlorid und Ammoniak (FUCHS, Z. Ang. 17, 1508; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 158220; C. 1905 I, 636). Aus Äthylpropylacetamid durch Behandeln mit 1 Mol.-Gew. Brom in wäbr. Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 166359; C. 1906 I, 616). — Öl von angenehmem Geruch. Siedet unter Zers. (F.). Schwer löslich in kaltem Wasser (F.). D: 1,252 (F.). Wirkt hypnotisch und sedativ (F.; K.).

**6-Brom-3-methylsäure-hexan, Äthyl-[ $\gamma$ -brom-propyl]-essigsäure**  $C_7H_{13}O_2Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Bei 2-stündigem Erhitzen von 1 Tl. der Äthersäure  $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  mit 2 Tln. rauchender Bromwasserstoffsäure auf 150° (CROSSLEY, PERKIN, Soc. 65, 993). — Dickflüssig.

7. **Methylhexansäure von ungewisser Methylstellung**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (vgl. S. 343 No. 3 und S. 344 No. 4). B. Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3) durch Belichtung in wäbr. Alkohol (CIAMICIAN, SILBER, R. A. L. [5] 17 I, 185; B. 41, 1077). — Flüssig. Kp: 215–216°. —  $AgC_7H_{13}O_2$ .

8. **3-Äthyl-pentansäure-(1),  $\beta$ -Äthyl-valeriansäure,  $\beta,\beta$ -Diäthyl-propionsäure**  $C_7H_{14}O_2 = (C_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Destillation der Säure  $(C_2H_5)_2CH \cdot CH(CO_2H)_2$  (FICHTER, KIEFER, BERNOULLI, B. 42, 4713). — Öl. Kp: 212°.

**$\alpha$ -Brom- $\beta$ -äthyl-valeriansäure-äthylester,  $\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -diäthyl-propionsäure-äthylester**  $C_9H_{17}O_2Br = (C_2H_5)_2CH \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Bromieren von  $\beta,\beta$ -

Diäthyl-propionsäure mit Phosphor und Brom und Behandeln des Prod. mit absol. Alkohol (FICHTER, KIEFER, BERNOULLI, *B.* **42**, 4713). — Öl.  $K_{p_{25}}$ : 165°. — Liefert mit Chinolin bei 180°  $\beta$ -Diäthyl-acrylsäureester.

9. **2,2-Dimethyl-pentansäure-(1),  $\alpha$ -a-Dimethyl-valeriansäure, Dimethyl-propylessigsäure**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Dimethyl-propylessigsäureamid durch Nitrosylsulfat in Schwefelsäure (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 129). — Flüssigkeit von eigenartigem Geruch.  $K_{p_{11}}$ : 101–102°;  $K_p$ : 199–200°.

**2,2-Dimethyl-pentanamid-(1), Dimethylpropylessigsäureamid**  $C_7H_{15}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Dimethylpropyl-acetophenon durch Erhitzen mit Natriumamid in Benzol und tropfenweisen Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 129). — Blättchen. *F*: 95–96°. Leicht löslich in Benzol.

10. **2,2-Dimethyl-pentansäure-(5),  $\gamma,\gamma,\gamma$ -Trimethyl-buttersäure**  $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion der Trimethyltetrölsäure mit Natrium und Alkohol (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **136**, 554; *Bl.* [3] **29**, 665). — *F*: –1° bis +3°.  $K_p$ : 211° bis 214° (korr.).  $D^0$  (überschmolzen): 0,9238;  $D^{20}$ : 0,9129.

**2,2-Dimethyl-pentanamid-(5),  $\gamma,\gamma,\gamma$ -Trimethyl-buttersäureamid**  $C_7H_{15}ON = (CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Rechtwinklige Lamellen (aus Wasser). *F*: 140–141° (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **136**, 554; *Bl.* [3] **29**, 665).

11. **2-Methyl-3-methylsäure-pentan,  $\alpha$ -Äthyl-isovaleriansäure, Äthyl-isopropyl-essigsäure**  $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Überleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat bei 160° (GEUTHER, LOOS, *A.* **202**, 321; vgl. BEATTY, *Am.* **30**, 229). Durch 30-stdg. Kochen von Äthylisopropylcyanessigester mit 55%iger Schwefelsäure und Fraktionieren des ausgeätherten Säuregemisches (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **77**, 92). Aus Äthylisopropylmalonsäure durch Erhitzen (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **77**, 91). — Flüssigkeit.  $K_p$ : 202–203° (CR., LE S.). —  $AgC_7H_{13}O_2$ . Unlöslich in Wasser (CR., LE S.).

**Äthylester**  $C_9H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $K_{p_{75}}$ : 164–165° (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **77**, 93).

**Amid**  $C_7H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem entsprechenden Säurechlorid und Ammoniak bei 180° (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **77**, 94). — Nadeln (aus Wasser). *F*: 134–134,5°.

**Äthyl-isopropyl-bromessigsäure-äthylester**  $C_9H_{17}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Behandeln von Äthylisopropyl-essigsäure (50 g) mit  $Br_2$  m (12,0 g) bei Gegenwart von (4 g) rotem Phosphor und darauffolgende Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Alkohol (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **77**, 95). —  $K_{p_{59}}$ : 135–136°. — Beim Erhitzen mit Diäthylanilin entsteht ein Gemisch von  $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -äthyl-acrylsäureester und  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -isopropyl-acrylsäureester.

12. **2,4-Dimethyl-pentansäure,  $\delta$ -Methyl-pentan- $\beta$ -carbonsäure, Methyl-isobutylelessigsäure**  $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von Methylisobutylmalonsäure auf 200° (BURROWS, BENTLEY, *Soc.* **67**, 511). — Flüssig.  $K_p$ : 204–205°.

**Äthylester**  $C_9H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig.  $K_p$ : 165–166° (BURROWS, BENTLEY, *Soc.* **67**, 511).

**2,4-Dimethyl-pentanoylchlorid, Methylisobutylelessigsäurechlorid**  $C_7H_{13}OCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$ . Flüssig.  $K_{p_{75}}$ : 152–153° (EV., EE., *Soc.* **67**, 511).

**2,4-Dimethyl-pentanamid, Methylisobutylelessigsäureamid**  $C_7H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . Nadeln (aus Ligroin). *F*: 90° (BURROWS, BENTLEY, *Soc.* **67**, 512). Äußerst löslich in Alkohol und Chloroform.

**2,3-Dibrom-2,4-dimethyl-pentansäure-(1),  $\beta,\gamma$ -Dibrom- $\delta$ -methyl-pentan- $\beta$ -carbonsäure, Methyl- $[\alpha$ -brom-isobutyl]-bromessigsäure**  $C_7H_{12}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Isobutyliden-propionsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$  und

Brom in Schwefelkohlenstoff (KIETREIBER, *M.* 19, 733). — Gelbliche Krystalle (aus Petroläther). F: 73°.

13. **3.3-Dimethyl-pentansäure-(1),  $\beta,\beta$ -Dimethyl-butan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta,\beta$ -Dimethyl-*n*-valeriansäure**  $C_7H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Eine Säure dieser Konstitution entsteht wahrscheinlich beim Schmelzen von Camphersäure mit Ätzkali oder mit Ätznatron (CROSSLEY, PERKIN jun., *Soc.* 73, 18, 35). — Öl. Kp: 209–210°. —  $AgC_7H_{13}O_2$ . Weiß, käsig. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther.

5-Brom-3.3-dimethyl-pentansäure-(1),  $\delta$ -Brom- $\beta,\beta$ -dimethyl-butan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\delta$ -Brom- $\beta,\beta$ -dimethyl-valeriansäure  $C_7H_{13}O_2Br = CH_3Br \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Phosphorpentabromid auf Dimethylvalerolacton  $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O$

und Zers. des Reaktionsprod. durch Wasser (BLANC, *C. r.* 142, 997; *Bl.* [4] 3, 292). — Prismen (aus Petroläther). F: 58°. Verliert an der Luft rasch HBr.

Äthylester  $C_9H_{17}O_2Br = CH_3Br \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von Phosphorpentabromid auf Dimethylvalerolacton und Zers. des Reaktionsprod. durch absol. Alkohol (BLANC, *C. r.* 142, 997; *Bl.* [4] 3, 291). — Farblose bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem, außerordentlich anhaftendem Geruch.  $Kp_{18}$ : 124°;  $Kp_{10}$ : 119°. — Liefert bei der Einw. von Cyankalium und darauffolgender Verseifung des resultierenden Nitrilsäureesters glatt  $\beta,\beta$ -Dimethyladipinsäure. Kondensiert sich mit Natriummalonester zu der Verbindung  $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ; analog reagiert Natriummethylmalonester (BLANC, *C. r.* 142, 997; *Bl.* [4] 3, 298). Daneben entsteht 3.3-Dimethylpenten-(1)-säure-(5)-äthylester  $CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (BLANC, *C. r.* 145, 80; *Bl.* [4] 1, 1246; 3, 300).

14. **3-Methyl-3-methylsäure-pentan,  $\gamma$ -Methyl-pentan- $\gamma$ -carbonsäure, Methyl-diäthyl-essigsäure**  $C_7H_{14}O_2 = (C_2H_5)_2C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem zugehörigen Nitril [in rohem Zustande aus  $(C_2H_5)_2Cl \cdot CH_3$  und  $Hg(CN)_2 + 2KCN$  erhalten] durch mehrtägiges Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf 120–140° (SCHDANOW, *A.* 185, 120). Aus dem entsprechenden Amid durch Einw. von Nitrosylsulfat und Schwefelsäure (HALLER, BAUER, *C. r.* 148, 130). — In Wasser fast unlösliches Öl von schwachem, angenehmem Geruch. Erstarrt nicht bei –20°.  $Kp_{753}$ : 207–208° (SCH.); Kp: 203–204° (H., B.). —  $AgC_7H_{13}O_2$ . Lichtempfindliche Nadeln (aus heißem Wasser) (SCH.). —  $Ba(C_7H_{13}O_2)_2 + 5H_2O$ . In Wasser leicht lösliche Nadeln (SCH.).

Amid  $C_7H_{15}ON = (C_2H_5)_2C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Methyl-diäthylacetophenon durch Erhitzen mit Natriumamid in Benzol und allmählichen Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt (HALLER, BAUER, *C. r.* 148, 129). — Nadeln (aus Benzol). F: 78–79°.

15. **2.2.3-Trimethyl-butansäure-(1),  $\beta,\gamma$ -Dimethyl-butan- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trimethyl-buttersäure, Dimethyl-isopropyl-essigsäure**  $C_7H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit oder Nitrosylsulfat auf das entsprechende Amid in konz. Schwefelsäure (HALLER, BAUER, *C. r.* 149, 6). — Campherähnliche Krystalle (aus Petroläther). F: 50°.  $Kp_{13}$ : 104–105°.

Amid  $C_7H_{15}ON = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch 6–8-stündiges Erhitzen von Dimethylisopropylacetophenon mit der berechneten Menge Natriumamid in Benzol und Zers. des Reaktionsprod. durch Wasser (HALLER, BAUER, *C. r.* 149, 6). — Blättchen. F: 133–134°. Schwer löslich in Petroläther.

3-Brom-2.2.3-trimethyl-butansäure-(1),  $\beta$ -Brom- $\beta,\gamma$ -dimethyl-butan- $\beta$ -carbonsäure,  $\beta$ -Brom- $\alpha,\alpha,\beta$ -trimethyl-buttersäure  $C_7H_{13}O_2Br = (CH_3)_2CBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Dimethylisopropenyllessigsäure  $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  und rauchender Bromwasserstoffsäure (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] 35, 585). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Zersetzt und verflüchtigt sich oberhalb 150°, ohne zu schmelzen. — Liefert bei der Einw. von Pottaschelösung Tetramethyläthylen.

3.4-Dibrom-2.2.3-trimethyl-butansäure-(1),  $\gamma,\delta$ -Dibrom- $\beta,\gamma$ -dimethyl-butan- $\beta$ -carbonsäure,  $\beta,\gamma$ -Dibrom- $\alpha,\alpha,\beta$ -trimethyl-buttersäure  $C_7H_{11}O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CBr(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Dimethylisopropenyllessigsäure  $CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  und Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung bei 0° (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 299). — Krystalle (aus

Äther + Petroläther). F: 125–126°. — Liefert bei der Destillation ein Gemisch von  $\beta$ -Brom- $\alpha,\alpha,\beta$ -trimethyl-butyrolacton und Trimethylbutenolid  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$   
 $\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$  (BLAISE, COURTOT, C. r. 141, 41; Bl. [3] 35, 995). Liefert bei der Einw. von Zinkstaub in Gegenwart von Äther Dimethylisopropenylessigsäure (COURTOT, Bl. [3] 35, 969). Liefert beim Behandeln mit 2 Mol.  $\text{KHCO}_3$  bei 0° Dimethylisopropenylcarbinol  $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}$  und Kohlendioxyd; mit 2–3 Mol. Alkalicarbonat Diisopropenyl  $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2$  neben etwas Pinakolin und Dimethylisopropenylcarbinol; bei der Einw. von 3 Mol. Pyridin in äther. Lösung und Destillation des Reaktionsprod. entsteht ebenfalls Diisopropenyl (COURTOT, Bl. [3] 35, 970, 971, 972).

**Methylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Aus Dimethylisopropenylessigäuremethylester  $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$  und Brom in Schwefelkohlenstoff bei 0° (COURTOT, Bl. [3] 35, 300). — Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{10}$ : 130°. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Kalilauge Dimethyl-bromisopropenylessigsäure  $\text{CHBr}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , bei der Destillation für sich deren Methylester (BLAISE, COURTOT, Bl. [3] 35, 996).

**3-Jod-2,2,3-trimethyl-butansäure-(1),  $\gamma$ -Jod- $\beta,\gamma$ -dimethyl-butan- $\beta$ -carbonsäure,  $\beta$ -Jod- $\alpha,\alpha,\beta$ -trimethyl-buttersäure**  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{J} = (\text{CH}_3)_2\text{CI}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Dimethylisopropenylessigsäure und HI (BLAISE, COURTOT, Bl. [3] 35, 586). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Zersetzt und verflüchtigt sich oberhalb 170°, ohne zu schmelzen. — Liefert bei der Einw. von Pottaschelösung Tetramethyläthylen.

16. **Carbonsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$  von unbekannter Konstitution. B. Man kocht 4,5-Diäthylolctandiol-(4 5) (Bd. I, S. 497) mit verd. Schwefelsäure und oxydiert das dabei erhaltene Oxyd  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$  (Syst. No. 2362) mit alkal.  $\text{KMnO}_4$  (GOLDBERGER, TANDLER, M. 26, 1484). —  $\text{AgC}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$ . Weiße Nadeln.

## 8. Carbonsäuren $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ .

1. **Octansäure. Heptan- $\alpha$ -carbonsäure, n-Caprylsäure („n-Octylsäure“)**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot[\text{CH}_2]_6\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . V. Im Cocosnußöl als Glycerid (FEHLING, A. 53, 399). In der Kuhbutter als Glycerid (LERCH, A. 49, 224). Im Limburger Käse (ILJENKO, LASKOWSKI, A. 55, 85). Im Weinfuselöl als Ester (A. FISCHER, A. 118, 315; GRIMM, A. 157, 266), desgl. im Fuselöl aus Korn (ROWNEY, J. pr. [1] 56, 246; J. 1852, 499), Mais (WETHERILL, J. pr. [1] 60, 203; J. 1853, 441), Rübenmelasse (A. MÜLLER, J. pr. [1] 56, 103; J. 1852, 498; FEHLING, J. 1853, 441; PERROT, A. 105, 64) und Kartoffeln (WINDISCH, C. 1892 I, 894). In Form von Estern im äther. Öl von Artemisia herba alba (Algier) (GRIMAL, Bl. [3] 31, 697). An Terpenalkohole gebunden im süßen Pomeranzenschalenöl (STEPHAN, J. pr. [2] 62, 527). In kleiner Menge anscheinend im deutschen Rautenöl (HOUBEN, B. 35, 3588). — B. Durch trockne Destillation roher Ölsäure (GOTTLIEB, A. 57, 63). Durch Oxydation des normalen Octylalkohols (ZINCKE, A. 152, 9; VAN RENESSE, A. 171, 381). Bei der Reduktion von n-Amyl-propionsäure  $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  mit Natrium und Alkohol (MOUREU, DELANGE, C. r. 132, 989; Bl. [3] 29, 663). Bei der Reduktion von 1,1-Dinitro-octan mit Zinn und Salzsäure, neben Hydroxylamin und Ammoniak (WORSTALL, Am. 21, 231). Caprylsäurenitril bildet sich bei Behandlung von n-Pelargonsäureamid mit alkalischer Bromlösung (A. W. HOFMANN, B. 17, 1407). Caprylsäure entsteht neben anderen Säuren bei der Oxydation von Ölsäure mit Salpetersäure (REDTENBACHER, A. 59, 51). Bei der Oxydation von Dioxy-stearinsäure (aus Ölsäure) mit Permanganatlösung (SPIRIDONOW, J. pr. [2] 40, 249). — Darst. Cocosnußöl wird durch Kochen mit Natronlauge (D: 1,12) verseift und die klare Seifenlösung mit verdünnter Schwefelsäure destilliert (FEHLING, A. 53, 400). Die zuerst übergehenden flüssigen Säuren werden entwässert und fraktioniert; man bindet den bei 220–240° siedenden Anteil an Baryt und reinigt das Bariumsalz durch Umkrystallisieren. Die aus ihm mit Salzsäure freigemachte Caprylsäure wird destilliert (VAN RENESSE, A. 171, 380). — Blätter. F: 16–16,5° (v. RENESSE), 16° (STEPHAN, J. pr. [2] 62, 528).  $\text{Kp}$ : 237,5° (korr.) (KAHLBAUM, Ph. Ch. 13, 42);  $\text{Kp}_{761,7}$ : 236–237° (korr.) (VAN RENESSE, A. 171, 380);  $\text{Kp}_{10}$ : 123,5–124,3° (SCHEIJ, R. 18, 184; vgl. STEPHAN, J. pr. [2] 62, 528). Siedepunkt unter verschiedenen Drucken: KAHLBAUM, Ph. Ch. 13, 42. D°: 0,9270 (ZANDER, A. 224, 71); D<sup>15</sup>: 0,917 (STEPHAN, J. pr. [2] 62, 528); D<sub>4</sub><sup>18</sup>: 0,91275 (W. H. PERKIN, Soc. 45, 485); D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,9139 (ZINCKE, A. 152, 9); D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,9100 (SCHEIJ, R. 18, 185); D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 0,90826 (PERKIN). Ausdehnung: ZANDER, A. 224, 71. Löst sich in 400 Tln. Wasser bei 100° und scheidet sich beim Erkalten fast völlig wieder ab (FEHLING, A. 53, 401). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (ZINCKE, A. 152, 9). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, Soc. 83, 1428.

$n_D^{20}$ : 1,4285 (SCHEIJ);  $n_D^{25}$ : 1,42635 (STEPHAN). Mol. Verbrennungswärme: 1139,965 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 32, 418), 1138,694 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 11, 221). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 575. Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* 93, 214. Riecht schweißähnlich; der Dampf reizt stark zum Husten (ZINCKE, *A.* 152, 9). —  $NaC_8H_{15}O_2$ . Krystalle (aus Alkohol) (ZINCKE, *A.* 152, 9; SPIRIDONOW, *Zh.* 19, 652; *J. pr.* [2] 40, 249). —  $Cu(C_8H_{15}O_2)_2$ . Grüne Blättchen (aus Alkohol). F: 264–266°. Kaum löslich in Wasser (ZINCKE, *A.* 152, 11). —  $AgC_8H_{15}O_2$ . Krystalle (aus verd. Alkohol) (STEPHAN, *J. pr.* [2] 62, 528; vgl. ZINCKE, *A.* 152, 12). —  $Ca(C_8H_{15}O_2)_2 \cdot H_2O$ . Nadeln (ZINCKE, *A.* 152, 10; VAN RENESSE, *A.* 171, 382). Löslichkeit in Wasser bei Temperaturen von 0–100°: LUMSDEN, *Soc.* 81, 358. In viel heißem Alkohol löslich (Z.). —  $Ba(C_8H_{15}O_2)_2$ . Blättchen lösen bei 20° 0,6192 Tle. Salz (v. R.). Auch in viel heißem Alkohol löslich (Z.). —  $Zn(C_8H_{15}O_2)_2$ . Schuppen (aus Alkohol oder Wasser). F: 135–136° (v. R., *A.* 171, 383), 134,5–135,5° (Z., *A.* 152, 11). In kochendem Wasser sehr schwer, in viel kochendem Alkohol besser löslich (v. R.). —  $Pb(C_8H_{15}O_2)_2$ . Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 83,5–84,5°. So gut wie unlöslich in kochendem Wasser (Z., *A.* 152, 11).

**Methylester**  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Caprylsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (GARTENMEISTER, *A.* 233, 286). Durch Erwärmen von Cocosfett mit 2% Chlorwasserstoff enthaltendem Methylalkohol, neben anderen Produkten (HALLER, YOUSSEFIAN, *C. r.* 143, 805). — F: –40° bis –41° (H., Y.; vgl. CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* [2] 34, 481). Kp: 192–194° (C., D.), 192,9° (GA.); Kp<sub>25</sub>: 95° (GUÉRIN, *Bl.* [3] 29, 1120); Kp<sub>15</sub>: 83° (H., Y.). D<sub>4</sub>: 0,8942 (GA.); D<sub>15</sub>: 0,887 (C., D.). Ausdehnung: GA., *A.* 233, 286. Liefert beim Erhitzen mit Natrium in Gegenwart von absolutem Alkohol über 50% Octanol-(1); daneben entsteht zu etwa 5% das Glykol  $C_7H_{15} \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_7H_{15}$  (wahrscheinlich ein Gemisch der beiden Diastereoisomeren) (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 136, 1677; *Bl.* [3] 31, 672).

**Äthylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Erstarrt bei –47° bis –48° blättrig (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* [2] 34, 482). Kp<sub>753,1</sub>: 207–208° (VAN RENESSE, *A.* 171, 382); Kp: 205,8° (GARTENMEISTER, *A.* 233, 286). D<sub>4</sub>: 0,8842 (G.); D<sub>0</sub>: 0,8871 (v. R.); D<sub>15</sub>: 0,8730 (v. R.); D<sub>17</sub>: 0,878 (C., D.). Latente Verdampfungswärme: BROWN, *Soc.* 83, 994. Ausdehnung: G., *A.* 233, 286. Kritische Temperatur: BROWN, *Soc.* 89, 314. — Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* 149, 236.

**Propylester**  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Kp: 224,7° (GARTENMEISTER, *A.* 233, 287). D<sub>4</sub>: 0,8805. Ausdehnung: G.

**Butylester**  $C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Kp: 240,5° (GARTENMEISTER, *A.* 233, 288). D<sub>4</sub>: 0,8797; Ausdehnung: G.

**Ester des linksdrehenden Methyläthylcarbinols** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . Kp<sub>727</sub>: 250–253°; D<sub>4</sub>: 0,860;  $n_D^{20}$ : 1,4273 (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 283). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung)  $[\alpha]_D^{20}$ : +2,74° (G., *Bl.* [3] 25, 549).

**n-Heptylester**  $C_{15}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . F: –6°; Kp: 289,8°. D<sub>4</sub>: 0,8754; Ausdehnung: GARTENMEISTER, *A.* 233, 288.

**n-Octylester**  $C_{16}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Oxydation von n-Octylalkohol (ZINCKE, *A.* 152, 8). — F: –9° bis –12°; Kp: 305,9°; D<sub>4</sub>: 0,8755; Ausdehnung: GARTENMEISTER, *A.* 233, 289.

**Tricaprylat des Glycerins, Glycerintricaprylin, Tricaprylin**  $C_{27}H_{50}O_6 = (CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Caprylsäure im Vakuum unter Durchleiten eines trocknen Luftstromes (SCHEIJ, *R.* 18, 193). — Farblose, geruch- und geschmacklose Flüssigkeit. F: 8–8,3°. D<sub>4</sub>: 0,9540.  $n_D^{20}$ : 1,44817. Mischbar mit 85%igem Alkohol. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther.

**Caprylsäureanhydrid**  $C_{16}H_{30}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Phosphoroxchlorid auf caprylsaures Barium (CHIOZZA, *A.* 85, 229). Durch Erwärmen von Caprylsäurechlorid mit caprylsaurem Natrium im Vakuum (KRAFFT, ROSING, *B.* 33, 3576). Durch mehrstündiges Kochen von Caprylsäure mit Essigsäureanhydrid (AUTENRIETH, *B.* 34, 183). — F: –1° (K., R.). Kp: 280–285° (A.); Kp<sub>15</sub>: 186° (K., R.).

**Octanoylchlorid, Caprylsäurechlorid**  $C_8H_{15}OCl = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot COCl$ . *B.* Durch Einw. von Phosphortrichlorid auf Octansäure (ASCHAN, *B.* 31, 2348). — Kp<sub>744</sub>: 194–196° (HENRY, *C.* 1899 I, 968; *R.* 18, 252); Kp<sub>15</sub>: 83° (KRAFFT, KÖNIG, *B.* 23, 2384). D<sub>4</sub>: 0,973 (H.).

**Octanamid, Caprylsäureamid**  $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Caprylsäureäthylester mit wäbr. Ammoniak (FELLETAR, *J.* 1868, 624). Durch Erhitzen von caprylsaurem Ammonium (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 983). Durch Eintropfen von Caprylsäurechlorid in Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2348). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Caprylsäurenitril (A. W. HOFMANN, *B.* 17, 1408). — Blätter. *F.*: 110° (*F.*), 105–106° (*H.*, *B.* 17, 1408). Siedet über 200° unter Zersetzung (*F.*). 100 Tle. siedendes Wasser lösen 0,454 Tle. Amid (*H.*, *B.* 17, 1408). Leicht löslich in Alkohol und Äther (*F.*).

**Octannitril, Caprylsäurenitril, Heptylcyanid**  $C_8H_{15}N = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CN$ . *B.* Aus caprylsaurem Ammonium durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid (FELLETAR, *J.* 1868, 634). Aus *n*-Nonylamin durch alkalische Bromlösung (A. W. HOFMANN, *B.* 17, 1407, 1920). — *Kp.*: 194–195° (*F.*), 198–200° (*H.*, *B.* 17, 1410). *D*<sub>15</sub><sup>20</sup>: 0,8201 (*F.*).

***n*-Octyl-nitrolsäure**  $C_8H_{15}O_3N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C(N \cdot OH) \cdot NO_2$ . *B.* Aus Nitrooctan und salpêtriger Säure (EICHLER, *B.* 12, 1885). — Ölig. — Liefert mit konz. Schwefelsäure Caprylsäure.

**2-Chlor-octannitril-(1),  $\alpha$ -Chlor-caprylsäurenitril**  $C_8H_{14}Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CHCl \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf  $\alpha$ -Oxy-caprylsäurenitril (HENRY, *C.* 1898 II, 662). — Flüssigkeit. *Kp*<sub>755</sub>: 217°; *Kp*<sub>35</sub>: 124°. *D*<sub>15</sub><sup>20</sup>: 0,959.

**Äthylester der 2-Brom-octansäure-(1),  $\alpha$ -Brom-caprylsäure-äthylester**  $C_{10}H_{19}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von Alkohol auf rohes, aus Caprylsäure, Brom und Phosphor gewonnenes  $\alpha$ -Brom-caprylsäurebromid (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2223). — Flüssig. *Kp.*: 245–247°.

**2. 2-Methyl-heptansäure-(7),  $\epsilon$ -Methyl-hexan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\delta$ -Isopropyl-*n*-valeriansäure**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**4-Brom-2-methyl-heptansäure-(7),  $\gamma$ -Brom- $\epsilon$ -methyl-hexan- $\alpha$ -carbonsäure, „ $\gamma$ -Brom-isooctylsäure“**  $C_8H_{15}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 2-Methyl-hepten-(4)-säure-(7)  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, SCHNEEGANS, *A.* 255, 105). — Gelbliches Öl. — Gibt mit Sodalösung das Lacton



**5-Brom-2-methyl-heptansäure-(7),  $\beta$ -Brom- $\epsilon$ -methyl-hexan- $\alpha$ -carbonsäure, „ $\beta$ -Brom-isooctylsäure“**  $C_8H_{15}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen der 2-Methyl-hepten-(5)-säure-(7)  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  mit 3–4 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, WEIL, *A.* 283, 286). — Öl. — Beim Kochen mit Wasser entstehen 2-Methyl-heptanol-(5)-säure-(7), 2-Methyl-hepten-(5)-säure-(7), 2-Methyl-hepten-(4)-säure-(7) und Heptylen.

**4,5-Dibrom-2-methyl-heptansäure-(7),  $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom- $\epsilon$ -methyl-hexan- $\alpha$ -carbonsäure, „ $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-isooctylsäure“**  $C_8H_{14}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Zutropfen einer Lösung von 11 g Brom in 100 g Chloroform zu einer Lösung von 10 g 2-Methyl-hepten-(4)-säure-(7) in 100 g Chloroform im Sonnenlicht unter starker Kühlung (THIELE, WEDEMANN, *A.* 347, 137); man destilliert das Lösungsmittel ab. — Krystalle (aus Petroläther oder Chloroform + Gasolin). *F.*: 76°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

**5,6-Dibrom-2-methyl-heptansäure-(7),  $\alpha$ , $\beta$ -Dibrom- $\epsilon$ -methyl-hexan- $\alpha$ -carbonsäure, „ $\alpha$ , $\beta$ -Dibrom-isooctylsäure“**  $C_8H_{14}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen, am Licht und unter Umschütteln, von 2 At.-Gew. Brom, gelöst in 20 Tln. Schwefelkohlenstoff, in die Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Methyl-hepten-(5)-säure-(7) in 3 Vol. Schwefelkohlenstoff (FITTIG, WEIL, *A.* 283, 285); man verdunstet das Lösungsmittel im Vakuum. — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 58–59°.

**3. 3-Methylsäure-heptan, Heptan- $\gamma$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl-*n*-capronsäure, Äthyl-butyl-essigsäure**  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds (*Kp.*: 160–162°) (RAUPENSTRAUCH, *M.* 8, 116). Aus Äthylbutylmalonsäure beim Erhitzen auf 165° (RAPER, *Soc.* 91, 1837). — *Kp.*: 225°. —  $AgC_8H_{15}O_2$ . Amorph. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (*R.*). — Bariumsalz. Amorph. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (*R.*).

Amid,  $\alpha$ -Äthyl-n-capronsäureamid  $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Wasser). F: 101–102° (RAPER, *Soc.* 91, 1837).

4. **4-Methylsäure-heptan, Heptan- $\delta$ -carbonsäure, Dipropylelessigsäure**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 20 g Dipropylacetessigsäure-äthylester mit 200 ccm alkoholischer Kalilauge (von 15%) (BURTON, *Am.* 3, 389). Beim Erhitzen von Dipropylmalonsäure auf 180–200° (FÜRTH, *M.* 9, 319). Der Äthylester entsteht, wenn man Diallylessigsäureäthylester in Alkohol mit HBr sättigt und das Reaktionsprodukt in Alkohol mit Zinkstaub kocht; er wird mit Natronlauge verseift (OBERREIT, *B.* 29, 2000). — Flüssig. Kp: 219,5° (B.). D<sub>4</sub>: 0,9215 (B.). Schwer löslich in Wasser (B.). Molekulare Verbrennungswärme (flüssig): 1151,5 Cal. bei konst. Vol. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 108). —  $AgC_8H_{15}O_2$ . Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen bei 11,7° 0,1231 Tle. und bei 72° 0,1904 Tle. (F.). —  $Ca(C_8H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$ . Nadelbüschel. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. 100 Tle. Wasser lösen bei 0,3° 9,53 Tle., bei 10,3° 8,312 Tle., bei 73,9° 2,148 Tle. wasserfreies Salz (F.).

Äthylester  $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Kp: 183° (BURTON, *Am.* 3, 390).

Amid, Dipropylelessigsäureamid  $C_8H_{17}ON = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen von dipropylmalonsäurem Ammonium auf 180°; Ausbeute fast quantitativ (E. FISCHER, DILTHEY, *B.* 35, 853). Beim Behandeln von Dipropylmalonsäurenitril mit Alkohol und Natrium (ERRERA, *G.* 26 II, 245). — Nadelchen (aus verdünntem Alkohol). F: 123° bis 124° (E.), 123° (F., D.). Sehr leicht löslich in Alkohol (E.).

N-Oxymethyl-dipropylelessigsäureamid, N-Methylol-dipropyl-acetamid  $C_8H_{19}O_3N$ .  $= (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Dipropylacetamid und Formaldehyd-lösung in Gegenwart von Bariumhydroxyd (EINHORN, HAMBURGER, *A.* 361, 128). — Nadelchen (aus Benzol). F: 117°. Unlöslich in Wasser.

Dipropylelessigäurenitril, Dipropylacetoneitril  $C_8H_{15}N = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CN$ . B. Aus Dipropylcyanessigsäure durch langsames Destillieren (HÖRING, BAUM, *D. R. P.* 186739; *C.* 1907 II, 1030). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 183–184°.

4-Brom-4-methylsäure-heptan,  $\delta$ -Brom-heptan- $\delta$ -carbonsäure, Dipropylbromessigsäure  $C_8H_{15}O_2Br = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Dipropylmalonsäure und Brom bei 160–180° (KALLE & Co., *D. R. P.* 175585; *C.* 1906 II, 1693). — Kp: 228° bis 230°.

Äthylester  $C_{10}H_{19}O_2Br = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Bromieren von Dipropylacetylchlorid und Eingießen des Reaktionsproduktes in absoluten Alkohol (BLATSE, BAGARD, *A. ch.* [8] 11, 138). — Flüssig. Kp: 99–100°. Liefert beim Erhitzen mit Diäthylanilin als Hauptprodukt den Äthylester der stabilen  $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -propyl-acrylsäure; daneben entsteht etwas des labilen Stereoisomeren und etwas Propylpropenylelessigsäureäthylester  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Bromid, Dipropylbromacetylbromid  $C_8H_{14}OBr_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CBr \cdot COBr$ . B. Aus Dipropylelessigsäure, Phosphor und Brom (KALLE & Co., *D. R. P.* 158220; *C.* 1905 I, 635). — Kp<sub>20</sub>: 110–130°.

Amid, Dipropylbromacetamid  $C_8H_{16}ONBr = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CBr \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dem Ammoniumsalz oder den Estern der Dipropylbromessigsäure nach üblichen Methoden (KALLE & Co., *D. R. P.* 170629; *C.* 1906 I, 1807). Aus Dipropylbromacetylchlorid, erhalten durch Bromierung von Dipropylacetylchlorid, mit  $NH_3$  (FUCHS, *Z. Ang.* 17, 1508). Aus Dipropylbromacetylbromid und  $NH_3$  (KALLE & Co., *D. R. P.* 158220; *C.* 1905 I, 635). Aus Dipropylbromacetonitril durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (BAUM, HÖRING, *D. R. P.* 186739; *C.* 1907 II, 1030). — Krystalle. F: 59–60° (K. & Co., *D. R. P.* 158220), 55–56° (FUCHS). Löslich in 300 Tln. Wasser. Wirkt hypnotisch und sedativ, aber nicht so stark wie Diäthylbromacetamid.

Nitril, Dipropylbromacetonitril  $C_8H_{14}NBr = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CBr \cdot CN$ . B. Aus Dipropylacetonitril und Brom (HÖRING, BAUM, *D. R. P.* 186739; *C.* 1907 II, 1030). — Kp<sub>760</sub>: 209°; Kp<sub>15</sub>: 103–104°.

3,4-Dibrom-4-methylsäure-heptan,  $\gamma,\delta$ -Dibrom-heptan- $\delta$ -carbonsäure,  $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -propyl-acrylsäure-dibromid  $C_8H_{14}O_2Br_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr \cdot (CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -propyl-acrylsäure und Brom in Schwefelkohlenstoff (CHICKTON, *Soc.* 89, 931). — Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines Öls.

5. **2,3-Dimethyl-hexansäure-(6),  $\gamma,\delta$ -Dimethyl-pentan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -isopropyl-buttersäure**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Eine Säure, die vielleicht als  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -isopropyl-buttersäure aufzufassen ist, entsteht beim Schmelzen von Camphersäure mit Ätzkali (CROSSLEY, PERKIN jun., *Soc.* 73, 19). — Öl.  $Kp_{760}$ : 230–232°. — Oxydation mit Permanganat liefert Bernsteinsäure und  $\alpha$ -Methylglutarsäure. —  $AgC_8H_{15}O_2$ .

3,4-Dibrom-2,3-dimethyl-hexansäure-(6),  $\beta,\gamma$ -Dibrom- $\gamma$ -methyl- $\gamma$ -isopropyl-buttersäure  $C_8H_{14}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(CH_3)Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 2,3-Dimethylhexen-(3)-säure-(6) und Brom (BLAISE, *C. r.* 130, 1036; *Bl.* [3] 23, 429). — F: 141–142° (Zers.).

6. **2,4-Dimethyl-hexansäure-(6),  $\beta,\delta$ -Dimethyl-pentan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta,\delta$ -Dimethyl- $n$ -capronsäure**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man läßt auf  $\beta,\delta$ -Dimethylhydrosorbinsäure  $HBr$  in Eisessig einwirken und reduziert die erhaltene rohe Dimethylbromhexansäure in Eisessig mit Zinkstaub (RUPE, *A.* 369, 350). — Flüssig.  $Kp_{14}$ : 118,5–119,5°. Fast unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

7. **2-Methyl-4-methylsäure-hexan,  $\epsilon$ -Methyl-hexan- $\gamma$ -carbonsäure, Äthyl-isobutyl-essigsäure**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Bei 5-stündigem Kochen von 80 g Äthylisobutylacetessigsäureester mit 160 g Kaliumhydroxyd, 24 g Wasser und 24 g Alkohol (GUYE, JEANPRÉTRE, *Bl.* [3] 13, 183). — Flüssig.  $Kp_{720}$ : 219–220°.  $D_{15}^{20}$ : 0,906.

Chlorid, Äthylisobutylacetylchlorid  $C_8H_{15}OCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(COCl) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp$ : 165–172° (GUYE, JEANPRÉTRE, *Bl.* [3] 13, 184).

$\gamma$ -Brom- $\epsilon$ -methyl-hexan- $\gamma$ -carbonsäure-äthylester, Äthyl-isobutyl-bromessigsäureäthylester  $C_{10}H_{18}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Chlorid der Äthyl-isobutyl-bromessigsäure und Alkohol (GUYE, JEANPRÉTRE, *Bl.* [3] 13, 185). — Flüssig.  $Kp_{80-100}$ : 160–165°.

$\gamma$ -Brom- $\epsilon$ -methyl-hexan- $\gamma$ -carbonsäurechlorid, Äthyl-isobutyl-bromacetylchlorid  $C_8H_{14}OClBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CBr(COCl) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Äthylisobutylacetylchlorid mit Brom (GUYE, JEANPRÉTRE, *Bl.* [3] 13, 184).

8. **2,5-Dimethyl-hexansäure-(1),  $\epsilon$ -Methyl-hexan- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha,\delta$ -Dimethyl- $n$ -capronsäure**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von 2,5-Dimethyl-hexanol-(1) (CARLETON-WILLIAMS, *Soc.* 35, 128). — Bleibt bei –17° flüssig.  $Kp_{760}$ : 218–220°.  $D_4^{20}$ : 0,926;  $D_4^{25}$ : 0,911;  $D_4^{30}$ : 0,903;  $D_4^{40}$ : 0,846. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,15 Tle. Säure. —  $AgC_8H_{15}O_2$ . Krystalle (aus heißem Wasser). —  $Mg(C_8H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$ . Amorph, zerfließlich.

Äthylester  $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $Kp$ : 175° (CARLETON-WILLIAMS, *Soc.* 35, 129).

Ester des 2,5-Dimethyl-hexanols-(1)  $C_{16}H_{32}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Entsteht in kleiner Menge bei der Oxydation von 2,5-Dimethyl-hexanol-(1) mit Chromsäuregemisch (CARLETON-WILLIAMS, *Soc.* 35, 129). —  $Kp$ : 278–281°.

9. **3-Methyl-3-methylsäure-hexan,  $\gamma$ -Methyl-hexan- $\gamma$ -carbonsäure, Methyläthylpropylessigsäure**  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Methyläthylpropylacetamid durch Nitrosylsulfat in Schwefelsäure (HALLER, BAUER, *C. r.* 148, 130). — Flüssigkeit von ätherischem Geruch.  $Kp$ : 215–220°.

Amid, Methyläthylpropylacetamid  $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Methyläthylpropylacetophenon durch Erhitzen mit Natriumamid in Benzol und tropfenweisen Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt (HALLER, BAUER, *C. r.* 148, 130). — Nadeln (durch Abkühlen der Toluollösung mit Eis und Kochsalz). F: 46°;  $Kp_{15}$ : 134–135°. Sehr leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

10. **2-Methyl-3-äthyl-pentansäure-(5),  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-butan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Isopropyl- $n$ -valeriansäure**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\delta$ -Brom- $\beta$ -isopropyl-*n*-valeriansäureäthylester  $C_{10}H_{18}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von Phosphorpentabromid auf  $\beta$ -Isopropyl-valerolacton und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch absoluten Alkohol (BLANC, *Bl.* [4] 3, 296). — Farblose bewegliche Flüssigkeit von nachhaltigem Geruch.  $Kp_{14}$ : 138°. — Liefert bei der Einw. von Kaliumcyanid und Verseifung des entstandenen Nitrilsäureesters  $\beta$ -Isopropyladipinsäure.

11. *3-Methylsäure-3-äthyl-pentan*,  $\gamma$ -Äthyl-pentan- $\gamma$ -carbonsäure, *Tri-äthyllessigsäure*  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3 \cdot CH_2)_3C \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Triäthylacetamid durch Nitrosylsulfat in Schwefelsäure (HALLER, BAUER, *C. r.* 148, 130). — Krystallmasse. *F*: 39,5°. *Kp*: 220–222°.  $Kp_{14}$ : 119°.

Amid, Triäthylacetamid  $C_8H_{17}ON = (CH_3 \cdot CH_2)_3C \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Triäthylacetophenon durch Erhitzen mit Natriumamid in Benzol und tropfenweisen Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt (HALLER, BAUER, *C. r.* 148, 130). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 108°.  $Kp_{20}$ : 148–149°.

12. *2.2.4-Trimethyl-pentansäure-(5) (?)*, *Isodibutolsäure*  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (?). *B.* Bei der Oxydation von Isodibutol  $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (?) (Bd. I, S. 423) (BUTLEROW, *A.* 189, 70). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt gegen 215°. —  $AgC_8H_{16}O_2$ . Weiße Nadeln.

### 13. Carbonsäure $C_8H_{16}O_2$ aus Harzessenz.

Amid  $C_8H_{17}ON = C_7H_{15} \cdot CO \cdot NH_2$ . Glänzende Blättchen. *F*: 84–85°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (Lwow, *B.* 20, 1023).

## 9. Carbonsäuren $C_9H_{18}O_2$ .

1. *Nonansäure*, *Octan- $\alpha$ -carbonsäure*, *Pelargonsäure* („*n*-Nonylsäure“)  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . *V.* Im flüchtigen Öl von Pelargonium roseum (REDTENBACHER, PLESS, *A.* 59, 54 Anm.). Im Runkelrübenfuselöl (PERROT, *C. r.* 45, 309; *A.* 105, 64). Frei und als Ester im Kartoffel- und Kornfuselöl (K. WINDISCH, Arbeiten aus d. Kais. Gesundheitsamt [Berlin] 8, 215, 228; *C.* 1892 I, 894). In ranzigen Fetten (SCALA, *G.* 38 I, 309).

*B.* Durch Oxydation von Pelargonaldehyd mit Silberoxyd (WALBAUM, STEPHAN, *B.* 33, 2303). Aus *n*-Octyl-cyanid durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 333). Bei der Reduktion von Hexylpropionsäure mit Natrium und Alkohol (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 132, 990; *Bl.* [3] 29, 664). Beim Erhitzen von Heptylacetessigester mit festem Kali und wenig Wasser (JOURDAN, *A.* 200, 107). Bei 2–3-stündigem Erhitzen von sebacinsäurem Barium mit Natriummethylat auf 300° (MAI, *B.* 22, 2136). Durch Oxydation von Undecen-(2) mit 4%iger Kaliumpermanganatlösung (THOMS, MANNICH, *B.* 36, 2549). Bei der Oxydation von Rautenöl mit Salpetersäure (GERHARDT, *A.* 67, 245). Bei 5-stündigem Erhitzen von Undecanon-(2)-oxim-(3) mit 20%iger Schwefelsäure auf 200° (FILETI, PONZIO, *G.* 24 II, 296). Beim Schmelzen von Undecylensäure mit Kaliumhydroxyd (KRAFFT, *B.* 10, 2034; K., BECKER, *B.* 11, 1413). Bei der Oxydation von Ölsäure mit Salpetersäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 52). Bei der Einw. von Ozon auf ölsäures Natrium in wäßr. Lösung neben anderen Produkten (HARRIES, THIEME, *A.* 343, 355). Beim Erwärmen des Ölsäureozonids (s. S. 466) mit Wasser oder wäßr. Alkalien (neben anderen Produkten) (HARRIES, TÜRK, *B.* 39, 3737; MOLINARI, SONCINI, *B.* 39, 2739; M., BAROZI, *B.* 41, 2795). Durch Erhitzen des Ölsäureozonidperoxyds (s. S. 466) mit Wasser (neben anderen Produkten) (HARRIES, TÜRK, *B.* 39, 3732; H., THIEME, *A.* 343, 355). Beim Erwärmen von Triolein-ozonid mit 30%iger Kalilauge auf dem Wasserbade (neben anderen Produkten) (MOLINARI, FENABOLI, *B.* 41, 2790). Durch Kochen des Elaidinsäureozonidperoxyds mit Wasser (neben anderen Produkten) (H., THI., *A.* 343, 357). Bei der Oxydation von Stearolsäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$  mit Salpetersäure (LIMPACH, *A.* 190, 297). Aus Dioxystearinsäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$  beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd (LE SUEUR, *Soc.* 79, 1313). Aus Dioxystearinsäure bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung, neben Azelainsäure (EDMED, *Soc.* 73, 627). Beim Erhitzen der (aus Ketooximino-stearinsäure durch Umlagerung entstehenden) Pelargonylazelainamidsäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$  mit Salzsäure (D: 1,19) im geschlossenen Rohr auf 100°, neben Azelainsäure (SPIECKERMANN, *B.* 29, 813). Bei der Oxydation von Erucasäure oder Isoerucasäure mit Salpetersäure (D: 1,48) (neben anderen Produkten) (FILETI, PONZIO, *G.* 23 II, 383; *J. pr.*

[2] 48, 324; PONZIO, *G.* 34 II, 53). Bei der Oxydation von Behenolsäure mit roter rauchender Salpetersäure (neben anderen Produkten) (v. GROSSMANN, *B.* 26, 641). Bei 3—4-stündigem Erhitzen der (aus Ketooximinohehensäure durch Umlagerung entstehenden) Pelargonyl-brassylamidsäure  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_{11} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  mit Salzsäure (D: 1,19) auf 150°, neben Brassylsäure (SIECKERMANN, *B.* 29, 810).

*Darst.* Man schmilzt ein Gemenge von 1 Tl. Undecylensäure, 3—4 Tln. Kaliumhydroxyd und wenig Wasser einige Stunden im eisernen Kessel, solange noch Wasserstoff entweicht; dann wird mit Salzsäure übersättigt und die freie Säure im luftverdünnten Raume destilliert (KRAFFT, *B.* 15, 1691).

Ölige Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen blättrig-krystallinisch. F: 12,5° (KRAFFT, *B.* 15, 1692).  $\text{Kp}_{760}$ : 253—254° (korr.) (K.);  $\text{Kp}_{756}$ : 252—253° (WALBAUM, STEPHAN, *B.* 33, 2304);  $\text{Kp}_{100}$ : 186° (K.); Siedepunkte unter verschiedenen Drucken: KAHLBAUM, *Ph. Ch.* 13, 43. Pelargonsäure ist mit Wasserdampf langsam flüchtig (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 335).  $\text{D}^{12,5}$ : 0,9109;  $\text{D}^{17,5}$ : 0,9068;  $\text{D}^{20}$ : 0,8433 (KRAFFT, *B.* 15, 1692);  $\text{D}^{14,5}$ : 0,9100;  $\text{D}^{15,5}$ : 0,8559 (EIJKMAN, *R.* 12, 165);  $\text{D}^{15}$ : 0,9088;  $\text{D}^{17,5}$ : 0,9073 (WALBAUM, STEPHAN, *B.* 33, 2304);  $\text{D}^{15,5}$ : 0,9065 (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 335).  $n_D$ : 1,43057 (WALBAUM, STEPHAN, *B.* 33, 2304);  $n_D^{14,5}$ : 1,43302;  $n_D^{14,5}$ : 1,44063; Molekularrefraktion: EIJKMAN, *R.* 12, 165. Molekulare Verbrennungswärme: 1287,352 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 11, 222). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 575. — Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* 93, 214. — Nachweis von Pelargonsäure durch Erhitzen mit äthylschwefelsaurem Kalium, wobei der Geruch des Pelargonsäureäthylesters auftritt: CASTELLANA, *R. A. L.* [5] 14 I, 467; *G.* 36 I, 108.

$\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2)_2$ . Blaugrüner Niederschlag. F: 260° (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 337), 256° (JOURDAN, *A.* 200, 110). In heißem Alkohol löslich. —  $\text{AgC}_9\text{H}_{17}\text{O}_2$ . Flockiger Niederschlag. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (Z., Fr., *A.* 164, 338). Lichtempfindlich (HARRIES, THIEME, *A.* 343, 358). —  $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2)_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Weingeist (FILETI, PONZIO, *G.* 23 II, 385). —  $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei (FILETI, PONZIO, *G.* 23 II, 385; vgl. ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 336). F: 216° (HARRIES, THIEME, *A.* 343, 358). Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 100°: LUMSDEN, *Soc.* 81, 359. —  $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2)_2$ . Blättchen (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 336; JOURDAN, *A.* 200, 110; SCALA, *G.* 38 I, 309). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,14 Tle., bei 100° 0,4 Tle. (v. GROSSMANN, *B.* 26, 643). Löslich in heißem Alkohol (Z., F.). —  $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2)_2$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 131—132°. Schwer löslich in kochendem Alkohol (Z., F., *A.* 164, 337). — Cadmium-Salz. Blättchen. F: 96° (Z., F., *A.* 164, 337).

**Methylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Beim Erwärmen von Pelargonsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 338). —  $\text{Kp}_{756,8}$ : 213—214° (korr.) (Z., F.).  $\text{D}^{17,5}$ : 0,8765 (Z., F.);  $\text{D}_0$ : 0,8918 (GARTENMEISTER, *A.* 233, 290). Ausdehnung: *G.*, *A.* 233, 290.

**Äthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Erwärmen von Pelargonsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 338). Durch Hydrierung von Önanthylidenessigester in Gegenwart von (bei 280° gewonnenem) reduziertem Nickel bei 180° (DARZENS, *C. r.* 144, 329). —  $\text{Kp}_{756,92}$ : 227—228° (korr.) (Z., F.);  $\text{Kp}$ : 216° bis 219° (SCHALFEJEV, *Jk.* 6, 119).  $\text{D}^{17,5}$ : 0,8655 (Z., F.). Latente Verdampfungswärme: BROWN, *Soc.* 83, 994. Kritische Temperatur: BROWN, *Soc.* 89, 314. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Nonanol-(1) (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 674; D. R. P. 164294; *C.* 1905 II, 1700).

**Ester des linksdrehenden Methyläthylcarbinolins** (vgl. Bd. I, S. 385)  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .  $\text{Kp}_{727}$ : 262—265°;  $\text{D}_0$ : 0,861;  $n_D^{20}$ : 1,4298 (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 283). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf optisch reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung)  $[\alpha]_D^{20}$ : +2,54° (GUYE, *Bl.* [3] 25, 549).

**Pelargonsäureanhydrid**  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH}_3$ . F: 5° (CHIOZZA, *A.* 85, 231), 16° (KRAFFT, ROSINY, *B.* 33, 3577).  $\text{Kp}_{15}$ : 207° (K., R.). Leichter als Wasser (Ch.).

**Nonanoylchlorid, Pelargonsäurechlorid**  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{OCl} = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{COCl}$ .  $\text{Kp}_{749}$ : 220° (HENRY, *C.* 1899 I, 968; *R.* 18, 253; CAHOUS, *J.* 1850, 402);  $\text{Kp}_{15}$ : 98° (KRAFFT, KÖNIG, *B.* 23, 2384).  $\text{D}^0$ : 0,998 (H.). — Spaltet beim Erhitzen auf den Siedepunkt und schließlich auf 260—280° 1 Mol.-Gew. HCl ab (BISTRZYSKI, LUNDTWING, *B.* 42, 4723).

**Nonanamid, Pelargonsäureamid**  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Aus Pelargonsäureäthylester durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 120—130° (SCHALFEJEV, *B.* 6,

1252; *H.* 6, 119). Durch Erhitzen von pelargonsaurem Ammonium auf  $230^\circ$  (A. W. HOFMANN, *B.* 15, 984). — Krystalle. F:  $99^\circ$  (H.),  $92-93^\circ$  (SCH.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (H.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol n-Nonylalkohol, neben anderen Produkten (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 138, 149).

**Nonannitril, Pelargonsäurenitril**  $C_9H_{17}N = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CN$ . *B.* Aus n-Octyljodid mit Kaliumcyanid bei  $180^\circ$  (EICHLER, *B.* 12, 1888). In geringer Menge beim Kochen von (1 Tl.) Methyl-nonylketon mit (3 Tln.) Salpetersäure (D: 1,23) (HELL, KITROSKY, *B.* 24, 985). — Kp:  $214-216^\circ$  (E.). D $^{16}$ : 0,786 (E.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (E.).

**2-Brom-nonansäure-(1)-äthylester,  $\alpha$ -Brom-octan- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester,  $\alpha$ -Brom-pelargonsäureäthylester**  $C_{11}H_{21}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man bromiert Pelargonsäure und behandelt die entstehende Säure mit Alkohol und Schwefelsäure (BLAISE, *Bl.* [3] 31, 491). Durch aufeinanderfolgende Einw. von Phosphortrichlorid und Brom auf Pelargonsäure und Eingießen des Reaktionsproduktes in absoluten Alkohol (B., LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 650). — Farblose, mit der Zeit sich gelb färbende Flüssigkeit von anisartigem Geruch. Kp $_{20}$ :  $149-154^\circ$  (B., L.). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge  $\alpha$ -Oxy-pelargonsäure (B.).

**3-Brom-nonansäure-(1),  $\beta$ -Brom-octan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Brom-pelargonsäure**  $C_9H_{17}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Vol. Nonansäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$  mit 4-5 Vol. bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, SCHNEEGANS, *A.* 227, 83). — Dicke Flüssigkeit. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Soda unter Abscheidung eines leichtflüchtigen Öles.

**2. 2-Methyl-octansäure-(1), Octan- $\beta$ -carbonsäure, Methylhexylessigsäure**  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *V.* Im ätherischen Hopfenöl als Linalylester (CHAPMAN, *Soc.* 83, 509). — *B.* Aus 2-Methyl-octannitril-(1) durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, neben dem Amid der Säure (KULLHEM, *A.* 173, 319). — Öl. Erstarrt nicht bei  $-11^\circ$  (K.). Kp $_{760}$ :  $244-246^\circ$  (korr.) (K.); Kp $_{46}$ :  $135-150^\circ$  (CH.); Kp $_{17}$ :  $136^\circ$  (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 748). D $^{17}$ : 0,9098 (BOU., BL.); D $^{18}$ : 0,90325 (K.). In Wasser so gut wie unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther (K.). —  $NaC_9H_{17}O_2 + H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (K., *A.* 173, 325). —  $KC_9H_{17}O_2$ . Amorph. In Wasser und Alkohol leicht löslich (K., *A.* 173, 325). —  $Cu(C_9H_{17}O_2)_2$ . Grüne Nadeln, zu Warzen vereinigt (aus Alkohol) (K., *A.* 173, 326). —  $AgC_9H_{17}O_2$ . Weißer käsiger Niederschlag (K., *A.* 173, 327). —  $Ca(C_9H_{17}O_2)_2 + H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol) (K., *A.* 173, 326).

**Äthylester**  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Kp $_{760}$ :  $213-215^\circ$  (korr.) (KULLHEM, *A.* 173, 328); Kp $_{15}$ :  $99^\circ$  (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 748). D $^{17}$ : 0,8759 (BOU., BL.); D $^{17}$ : 0,86406 (K.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol 2-Methyl-octanol-(1) (BOU., BL.).

**2-Methyl-octanamid-(1), Methylhexylessigsäureamid**  $C_9H_{19}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2-Methyl-octannitril-(1) und alkoholischem Kali (KULLHEM, *A.* 173, 322). Aus 2-Methyl-octansäure-(1)-äthylester mit Ammoniak (K., *A.* 176, 308). — F:  $80-81^\circ$  (K., *A.* 173, 322; vgl. dazu K., *A.* 176, 308).

**2-Methyl-octannitril-(1), Methylhexylessigsäurenitril**  $C_9H_{17}N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Aus 2-Jod-octan und Kaliumcyanid (FELLETAR, *Z.* 1868, 665). — Kp:  $206^\circ$ . D $^{14}$ : 0,8187.

**2-Methyl-octanamidoxim-(1), [Methylhexyläthenyl]-amidoxim**  $C_9H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_3) \cdot C(N:OH) \cdot NH_2$ . *B.* Aus (2 g) 2-Methyl-octannitril-(1), (1 g) Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumäthylat bei  $0^\circ$  (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* 24, 3355). — Kurze Prismen (aus Ligroin). F:  $84^\circ$ .

**3. 2-Methyl-octansäure-(8)',  $\zeta$ -Methyl-heptan- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_9H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ .

**4.5-Dibrom-2-methyl-octansäure-(8),  $\gamma,\delta$ -Dibrom- $\zeta$ -methyl-heptan- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_9H_{16}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 2-Methyl-octan-(4)-säure-(8)  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , gelöst in Chloroform, und Brom am Licht (FITTIG, BRONNERT, *A.* 282, 355). — Triklin-pinakoidale Säulen (aus Ligroin). F:  $66^\circ$ .

4. **3-Methyl-octansäure-(1),  $\beta$ -Methyl-heptan- $\alpha$ -carbonsäure, sek.-Heptyl-essigsäure**  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von sek.-Heptylmalonsäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$  auf  $160^\circ$  (VENABLE, B. 13, 1652). — Flüssig. Kp:  $232^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Molekulare Verbrennungswärme (flüssig): 1309,5 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 108).

5. **4-Äthylsäure-heptan,  $\beta$ , $\beta$ -Dipropyl-propionsäure**  $C_9H_{18}O_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

4.4<sup>1</sup>. **Dibrom-4-äthylsäure-heptan,  $\alpha$ , $\beta$ -Dibrom- $\beta$ , $\beta$ -dipropyl-propionsäure,  $\beta$ , $\beta$ -Dipropyl-acrylsäure-dibromid**  $C_9H_{16}O_2Br_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2CBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ , $\beta$ -Dipropyl-acrylsäure und Brom in Äther (REFORMATSKI, Jč. 22, 61). Verwendet man Dipropylacrylsäure, die aus Dipropylallylcarbinol durch Oxydation gewonnen worden ist, so schmilzt das entstehende Dibromid bei  $80-82^\circ$ ; verwendet man (uneinheitliche?) Dipropylacrylsäure, die aus Dipropylketon und Chloressigsäureäthylester durch Kondensation (in Gegenwart von Zink) zu Dipropyläthylenmilchsäureäthylester  $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Verseifung dieses Esters mit alkoholischer Kalilauge und Kochen der entstandenen Säure mit Schwefelsäure erhalten worden ist, so schmilzt das entstehende Dibromid bei  $102-104^\circ$ .

6. **Carbonsäure  $C_9H_{18}O_2$  aus Camphersäure**, vielleicht  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Schmelzen von Camphersäure mit Ätzkali und in Spuren beim Schmelzen mit Ätznatron (CROSSLEY, PERKIN jun., Soc. 73, 21). — Kp:  $240-242^\circ$ . —  $AgC_9H_{17}O_2$ .

7. **Carbonsäure  $C_9H_{18}O_2$  aus Harzessenz**.

Amid  $C_9H_{19}ON = C_9H_{17} \cdot CO \cdot NH_2$ . Glänzende Blättchen. F:  $77-78^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser (Lwow, B. 20, 1023).

## 10. Carbonsäuren $C_{10}H_{20}O_2$ .

1. **Decansäure-(1), Nonan- $\alpha$ -carbonsäure, Caprinsäure („n-Decylsäure“)**  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ . V. Im Cocosnußöl als Glycerid (GÖRGEY, A. 66, 295). Aus der Kuhbutter als Glycerid (LERCH, A. 49, 223). Im fetten Öl aus den Beeren von Linder Benzoin als Glycerid (CASPARI, Am. 27, 291). Im Limburger Käse (ILJENKO, LASKOWSKI, A. 55, 85). An Isoamylalkohol gebunden im Weinfuselöl (A. FISCHER, A. 118, 309; GRIMM, A. 157, 266). Frei und als Ester im Kartoffelfuselöl (J. HINSON, J. 1854, 445; vgl. WINDISCH, C. 1892 I, 894) und Kornfuselöl (ROWNEY, A. 79, 236; vgl. WINDISCH). Teils gebunden, teils frei im ätherischen Coriandersamenöl (WALBAUM, MÜLLER, C. 1909 II, 2160). In Form von Estern im ätherischen Öl von Artemisia herba alba (Algier) (GRIMAL, Bl. [3] 31, 697). — B. Beim Gären (8-tägigem Stehen) von Wollwaschwasser (A. BUISINE, P. BUISINE, C. r. 105, 614; J. 1887, 1837). Aus Decanol-(1) mit schwach schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung (SCHULTE, B. 42, 3612). Aus Decanal-(1) durch Oxydation mit Silberoxyd (STEPHAN, J. pr. [2] 62, 525). Das Nitril entsteht aus 1-Brom-nonan und Cyankalium; man verseift das Nitril mit alkoholischem Kali (BAGARD, Bl. [4] 1, 346). Die Säure entsteht durch Verseifung von Caprinsäure-methylamid, das bei der Umlagerung von Methyl-n-nonyl-ketoxim neben Acetyl-n-nonylamin gebildet wird (HOUBEN, B. 35, 3592). Beim Kochen von n-Octyl-acetessigester mit alkoholischem Kali (GUTHZEIT, A. 204, 5). Bei 3-stündigem Erhitzen des aus Oximinostearinsäure durch Umlagerung gebildeten, n-Caprinoyl- $\gamma$ -amino-caprylsäure  $C_9H_{19} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_{12} \cdot CO_2H$  enthaltenden Produkts mit rauchender Salzsäure auf  $180^\circ$ , neben Azelainsäure, n-Nonylamin und  $\gamma$ -Amino-caprylsäure (BEHREND, B. 29, 808). — Gewinnung von Caprinsäure aus Wollwaschwässern durch Gärung: A. BUISINE, P. BUISINE, C. r. 105, 614; J. 1887, 1837. Gewinnung aus Kernöl und Cocosöl durch unvollständige Verseifung: WINTER, D. R. P. 170563; C. 1906 II, 731.

Nadeln. F:  $30^\circ$  (GÖRGEY, A. 66, 290),  $31,3-31,4^\circ$  (KRAFFT, B. 15, 1696),  $31,5^\circ$  (HOUBEN, B. 35, 3592). Kp:  $268,4^\circ$  (korr.) (KAHLBAUM, Ph. Ch. 13, 44); Kp:  $268-270^\circ$  (GRIMM, A. 157, 268); Kp<sub>775</sub>:  $267-269^\circ$  (STEPHAN, J. pr. [2] 62, 525); Kp<sub>100</sub>:  $199,5-200^\circ$  (KRAFFT, B. 15, 1708); Kp<sub>25</sub>:  $170^\circ$  (BAGARD, Bl. [4] 1, 348); Kp<sub>18</sub>:  $169-171^\circ$  (STEPHAN); Kp<sub>13</sub>:  $153^\circ$  bis  $154^\circ$  (SCHEIJ, R. 18, 185); Kp<sub>11</sub>:  $148-151^\circ$  (HOUBEN); Siedepunkte unter verschiedenen Drucken: KAHLBAUM, Ph. Ch. 13, 44. D<sup>20</sup>: 0,895; D<sup>37</sup>: 0,889 (STEPHAN); D<sup>27</sup>: 0,8858 (SCHEIJ). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (ROWNEY, A. 79, 239). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, Soc. 83, 1428. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,43078 (STEPHAN, J. pr. [2] 62, 525); n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,42855 (SCHEIJ, R. 18, 185). Molekulare Verbrennungswärme: 1458,3 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 107). — Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, Soc. 93, 214.

$NaC_{10}H_{19}O_2$ . Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol (ROWNEY, A. 79, 242). —  $Cu(C_{10}H_{19}O_2)_2$ . Unlöslich in Wasser und Alkohol (R., A. 79, 243). —  $AgC_{10}H_{19}O_2$ . Nadeln (aus kochendem Wasser). Wenig löslich in kochendem Wasser, leichter in siedendem Alkohol (R., A. 79, 240). —  $Mg(C_{10}H_{19}O_2)_2$ . Krystalle (aus Wasser) (R., A. 79, 242). —  $Ca(C_{10}H_{19}O_2)_2$ . Ähnelt in Aussehen und Eigenschaften dem Bariumsalz, ist aber etwas leichter löslich (A. FISCHER, A. 118, 314; s. dagegen GOTTLIEB, A. 57, 65). —  $Ba(C_{10}H_{19}O_2)_2$ . Krystalle (aus siedendem Wasser). Wird in trockenem Zustande von Wasser schwer benetzt. Das mit Alkohol befeuchtete Salz ist in siedendem Wasser etwas löslich. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol (R., A. 79, 241; F., A. 118, 313; SCHULTE, B. 42, 3612).

**Methylester**  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Caprinsäure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff (GRIMM, A. 157, 269). Durch Erwärmen von Cocosfett mit 2% Chlorwasserstoff enthaltendem Methylalkohol, neben anderen Produkten (HALLE, YOUSOUFIAN, C. r. 143, 805). — F:  $-18^\circ$  (H., Y.). Kp:  $223-224^\circ$  (G.); Kp<sub>15</sub>:  $114^\circ$  (H., Y.).

**Äthylester**  $C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Kp<sub>758,3</sub>:  $244,6^\circ$  (WINDISCH, Arbeiten aus d. Kais. Gesundheitsamt 8, 228); Kp:  $243-245^\circ$  (A. FISCHER, A. 118, 314). D: 0,862 (F.).

**Isoamylester**  $C_{15}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . Siedet nicht unzersetzt bei  $275^\circ$  bis  $290^\circ$  (GRIMM, A. 157, 269).

**n-Decylester**  $C_{20}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. der berechneten Menge Chinsäuregemisch auf Decylalkohol bei Wasserbadtemperatur (BOUVEAULT, Bl. [3] 31, 1311). — Krystallmasse von schwachem Geruch. F:  $6^\circ$ . Kp<sub>8</sub>:  $207^\circ$ .

**Tricaprinat des Glycerins, Glycerin-tricaprin, Tricaprin**  $C_{33}H_{62}O_6 = C_3H_7 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_9H_{19}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_9H_{19}$ . B. Durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Caprinsäure im Vakuum unter Durchleiten eines trockenen Luftstroms (SCHEIJ, R. 18, 194). — Krystalle. F:  $31,1^\circ$ . D<sub>4</sub>: 0,9205. Leicht löslich in warmem Alkohol, in Äther, Chloroform, Petroläther und Benzol. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,44461.

**Acetolester der Caprinsäure**  $C_{13}H_{24}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man versetzt die ätherische Lösung der Caprinsäure nacheinander mit der berechneten Menge Natrium und der äquimolekularen Menge Monochloraceton, destilliert den Äther ab, erhitzt die Masse 4 Stunden im Ölbad auf  $120-130^\circ$  und zersetzt sie mit Wasser und Äther (LOCQUIN, C. r. 138, 1275). — Kp<sub>25</sub>:  $165-170^\circ$ .

**Decanoylchlorid, Caprinsäurechlorid**  $C_{10}H_{19}OCl = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot COCl$ . B. Aus Caprinsäure und Phosphorpentachlorid (KRAFFT, KÖNIG, B. 23, 2385; vgl. GRIMM, A. 157, 272). Kp<sub>15</sub>:  $114^\circ$  (KR., KÖ.).

**Decanamid, Caprinsäureamid**  $C_{10}H_{21}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Caprinsäureäthylester mit alkoholischem Ammoniak (ROWNEY, A. 79, 243). Durch Erhitzen von caprinsäurem Ammonium auf  $230^\circ$  (A. W. HOFMANN, B. 15, 984). Man läßt Caprinsäurenitril 24 Stunden mit konz. Schwefelsäure stehen (EHESTÄDT, Diss. [Freiburg i. Br., 1886], S. 23). — Blättchen (aus Äther). F:  $108^\circ$  (E.),  $98^\circ$  (H.; vgl. R.).

**Decannitril, Caprinsäurenitril, n-Nonylcyanid**  $C_{10}H_{19}N = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CN$ . B. Aus Decylamin durch Brom und Alkali (EHESTÄDT, Diss. [Freiburg i. Br., 1886], S. 23). — Flüssig. Kp:  $235-237^\circ$ .

**2-Brom-decansäure-(1),  $\alpha$ -Brom-n-nonan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Brom-caprinsäure**  $C_{10}H_{19}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Caprinsäure nach folgender Reaktionsfolge:  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \rightarrow CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot COCl \rightarrow CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHBr \cdot COCl \rightarrow CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHBr \cdot CO_2H$  (BAGARD, Bl. [4] 1, 310, 348). — Farblose Flüssigkeit. Krystallisiert beim Abkühlen der ätherischen Lösung auf  $-80^\circ$ , schmilzt alsdann bei  $+4^\circ$ . Löslich in Äther.

**Äthylester**  $C_{12}H_{23}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Farblose Flüssigkeit. Kp<sub>21</sub>:  $163-164^\circ$  (BAGARD, Bl. [4] 1, 349).

**4-Brom-decansäure-(1),  $\gamma$ -Brom-n-nonan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma$ -Brom-caprinsäure**  $C_{10}H_{19}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei mehrstündigem Stehen von Decan-(3)-säure-(1)  $C_8H_{15} \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, SCHNEEGANS, A. 227, 92). Öl. Schwerer als Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit Sodalösung in HBr und Hexyl-butyrolacton.

**2. 2-Methyl-nonansäure-(1), Nonan- $\beta$ -carbonsäure**  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Schmelzen von 2-Methyl-nonanol-(1) mit Kali bei  $250^\circ$  (GUERBET,

*C. r.* 135, 174; *Bl.* [3] 27, 1036; *A. ch.* [7] 27, 99). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 261—265° (korr.). D<sup>o</sup>: 0,9127. — Liefert bei gemäßigter Oxydation durch Chromsäuregemisch Kohlendioxyd, Essigsäure, Onanthensäure. Caprylsäure und Methylheptylketon.

**2-Methyl-nonanamid-(1)**  $C_{10}H_{21}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . Farblose prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 76° (GUERBET, *C. r.* 135, 174).

**3. 2,6-Dimethyl-octansäure-(8).  $\beta,\zeta$ -Dimethyl-heptan- $\alpha$ -carbonsäure**  
 $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 10 g Menthonoxim mit 10 g KOH und 2 cem Wasser auf 220—230°, neben einer Säure  $C_{10}H_{20}O_3$  (WALLACH, *A.* 296, 126). Bei der Belichtung von Menthon in wäbr.-alkoholischer Lösung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 40, 2420; *R. A. L.* [5] 16 I, 838; *A. ch.* [8] 11, 435). — Kp: 249° bis 251° (W.), 249—252° (C., S.). D: 0,905 (W.). n<sub>D</sub>: 1,4373 (W.). —  $AgC_{10}H_{19}O_2$  (W., C., S.).

**2,6-Dimethyl-octanamid-(8)**  $C_{10}H_{21}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes der 2,6-Dimethyl-octansäure-(8) auf 220° (WALLACH, *A.* 296, 128). — Blättchen (aus siedendem Wasser oder Äther-Petroläther). F: 108—109°. Schwach rechtsdrehend.

**3-Nitro-2,6-dimethyl-octansäure-(8)**  $C_{10}H_{19}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Nitromenthon und Natriumäthylat (KONOWALOW, *Jl.* 27, 410; *C. r.* 121, 653). — Öl. Kp<sub>13</sub>: 190—195° (Zers.). Unlöslich in Wasser. —  $Na_2C_{10}H_{17}O_4N + C_2H_5 \cdot OH$ .

**4. 2,6-Dimethyl-3-methylsäure-heptan.  $\beta,\zeta$ -Dimethyl-heptan- $\gamma$ -carbon-säure. Isopropyl-isoamyl-essigsäure**  $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. NEF, *A.* 318, 157. — *B.* Durch Oxydation von 2,6-Dimethyl-3-methylol-heptan (Bd. I, S. 427) mit schmelzendem Kali oder Chromsäuregemisch (BORODIN, *Z.* 1870, 416; *J.* 1870, 680; GUERBET, *C. r.* 128, 512, 1003; *A. ch.* [7] 27, 75). Durch Einw. von Kohlenoxyd auf Natriumisoamylat bei 180—190°, neben anderen Produkten (BEATTY, *Am.* 30, 229, 233). Aus Isopropylisoamylmalonsäurediäthylester durch Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd (NEF, *A.* 318, 159). — Etwas dickflüssiges Öl von unangenehm, ranzigem Geschmack und schwachem Geruch. Wird bei -37° nicht fest (B.). Kp: 248—249° (korr.) (G.); Kp<sub>751</sub>: 241,5° (korr.) (B.); Kp<sub>60</sub>: 162° bis 163° (G.); Kp<sub>13</sub>: 135—136° (N.). D<sup>o</sup>: 0,90956 (B.). Fast unlöslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Äther (B.). —  $NaC_{10}H_{19}O_2$  (B.). —  $KC_{10}H_{19}O_2$ . Amorph. Gummiartig. Zerfließlich. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Bräunt sich bei 340—360°, schmilzt erst oberhalb 400° (B.). —  $AgC_{10}H_{19}O_2$  (B.). —  $Ca(C_{10}H_{19}O_2)_2$ . Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in siedendem Wasser und in Äther, leicht in Alkohol (B.). —  $Cd(C_{10}H_{19}O_2)_2$ . Nadeln (aus Alkohol) (B.).

**Chlorid**  $C_{10}H_{19}OCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COCl) \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp<sub>60</sub>: 115° (GUERBET, *C. r.* 128, 1003; *A. ch.* [7] 27, 76); Kp<sub>13</sub>: 89° (NEF, *A.* 318, 160).

**Amid**  $C_{10}H_{21}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$ . F: 112° (GUERBET; NEF). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (G.).

**3,4-Dibrom-2,6-dimethyl-3-methylsäure-heptan,  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -isobutyl-acrylsäure-dibromid**  $C_{10}H_{18}O_2Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -isobutyl-acrylsäure (s. S. 457), gelöst in Kohlenstofftetrachlorid, und etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Brom unter Kühlung (HELL, SCHOOP, *B.* 12, 194; L. KOHN, *M.* 17, 138). — Prismen (aus Benzol). F: 135° (H., SCH.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

**5. 2,6-Dimethyl-4-methylsäure-heptan.  $\beta,\zeta$ -Dimethyl-heptan- $\delta$ -carbon-säure, Diisobutyl-essigsäure**  $C_{10}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von Diisobutylmalonsäure (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* 73, 62). — Zähes Öl von schwachem Geruch. Kp<sub>730</sub>: 225—230°.

**Chlorid**  $C_{10}H_{19}OCl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(COCl) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Diisobutyl-essigsäure und Phosphortrichlorid beim Erhitzen (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* 73, 62). — Farblose, stechend riechende Flüssigkeit. Kp<sub>20</sub>: 95°.

**Amid**  $C_{10}H_{21}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Diisobutyl-essigsäurechlorid mit konz. wäbr. Ammoniak (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* 73, 63). — Nadeln. F: 120—121°. Sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Petroläther.

$\alpha$ -Brom-diisobutylelessigsäure-äthylester  $C_{12}H_{22}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Bromierung von (nicht in reinem Zustande angewandtem) Diisobutylelessigsäureäthylester (BENTLEY, PERKIN jun., *Soc.* 73, 66). — Öl.  $Kp_{27}$ : 138° bis 140°. — Wird durch Chlorwasserstoff nicht verseift. Gibt mit alkoholischer Kalilauge  $\alpha$ -Oxy-diisobutylelessigsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  und  $\beta$ -Isopropyl- $\alpha$ -isobutyl-acrylsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH(CH_3)_2$ .

## 11. Carbonsäuren $C_{11}H_{22}O_2$ .

1. *Undecansäure-(1), Decan- $\alpha$ -carbonsäure („Undecylsäure“)*  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von Undecen-(1)-säure-(11)  $CH_3 \cdot CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$  mit Jodwasserstoffsäure ( $Kp$ : 127°) und rotem Phosphor auf 200–220° (KRAFFT, *B.* 11, 2219). Durch Behandeln der Jodundecansäure (s. u.) mit Zink und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol (BAGARD, *Bl.* [4] 1, 353). Bei der Oxydation von Methyl-undecyl-keton  $CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot CH_3$  mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, *B.* 12, 1667). — Schuppige Krystallmasse.  $F$ : 28,5° (K., *B.* 11, 2219).  $Kp_{160}$ : 228° (K., *B.* 11, 2219);  $Kp_{100}$ : 212,5° (K., *B.* 12, 1668);  $Kp_{11}$ : 168° (B.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (K., *B.* 11, 2219). Molekulare Verbrennungswärme: 1615,9 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 107). —  $AgC_{11}H_{21}O_2$ . Unlöslich (K., *B.* 12, 1668). —  $Ba(C_{11}H_{21}O_2)_2$ . Sehr schwer löslich (K., *B.* 12, 1668).

Äthylester  $C_{13}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Behandlung von Undecen-(1)-säure-(11)-äthylester mit Wasserstoff in Gegenwart von (bei 280° gewonnenem) reduziertem Nickel bei 180° (DARZENS, *C. r.* 144, 330).

Ester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols (vgl. B.I. I, S. 385)  $C_{16}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{720}$ : 293–296°;  $D_4^{20}$ : 0,871;  $n_D^{20}$ : 1,4431 (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 284).

Undecanamid  $C_{11}H_{23}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man läßt Undecannitril 24 Stunden mit konz. Schwefelsäure stehen (EHESTÄDT, Diss. [Freiburg i. Br. 1886], S. 20). —  $F$ : 103°.

Undecannitril  $C_{11}H_{21}N = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CN$ . *B.* Aus Undecylamin durch Brom und Alkali (EHESTÄDT, Diss. [Freiburg i. Br. 1886], S. 19). — Flüssig.  $Kp$ : 253–254°.

10-Brom-undecansäure-(1),  $\iota$ -Brom-decan- $\alpha$ -carbonsäure  $C_{11}H_{21}O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. WALKER, LUMSDEN, *Soc.* 79, 1195. — *B.* Aus Undecen-(1)-säure-(11) und Bromwasserstoff (BRUNNER, *B.* 19, 2226), am besten in Äther (W., L., *Soc.* 79, 1192). —  $F$ : 35°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (W., L.). — Gibt mit Alkalien oder beim Erhitzen Undecylensäure (W., L.).

Methylester  $C_{12}H_{23}O_2Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . (Enthält den Methylester der 11-Brom-undecansäure-(1) beigemengt; vgl. WALKER, LUMSDEN, *Soc.* 79, 1191.) *B.* Man sättigt Undecen-(1)-säure-(11)-methylester mit Bromwasserstoff und fraktioniert das entstandene Produkt im Vakuum (NÖRDLINGER, *B.* 23, 2357; KOMPPA, *C.* 1899 II, 1016; *B.* 34, 897). — Flüssig.  $Kp_{15}$ : 173°;  $Kp_{10}$ : 165,5° (N.).  $Kp_{10}$ : 165°;  $Kp_{6,5}$ : 158° (K.). — Überführung in die bei 82° schmelzende 3-Methyl-dodecan-disäure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$  durch Malonestersynthese: KOMPPA, *B.* 34, 895.

11-Brom-undecansäure-(1),  $\kappa$ -Brom-decan- $\alpha$ -carbonsäure  $C_{11}H_{21}O_2Br = CH_2Br \cdot [CH_2]_9 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Undecen-(1)-säure-(11) und HBr in Toluol-Lösung (WALKER, LUMSDEN, *Soc.* 79, 1193). — Nadeln (aus Ligroin).  $F$ : 51°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Ist beim Erwärmen beständig. — Durch Einw. von Silberoxyd entsteht Undecanol-(11)-säure-(1); durch Einw. von KCN und darauf folgende Verseifung entsteht Dodecandisäure (W., L., *Soc.* 79, 1201).

Äthylester  $C_{13}H_{25}O_2Br = CH_2Br \cdot [CH_2]_9 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 6-stündigem Erhitzen von 11-Brom-undecansäure-(1) mit 150 ccm Alkohol und 5 ccm Schwefelsäure auf dem Wasserbade (WALKER, LUMSDEN, *Soc.* 79, 1196). Entsteht im Gemisch mit 10-Brom-undecansäure-(1)-äthylester bei der Anlagerung von HBr an Undecen-(1)-säure-(11)-äthylester (W., L., *Soc.* 79, 1191; vgl. NÖRDLINGER, *B.* 23, 2357). —  $Kp_{18}$ : 188–190°.

10,11-Dibrom-undecansäure-(1),  $\iota,\kappa$ -Dibrom-decan- $\alpha$ -carbonsäure, Undecylensäuredibromid  $C_{11}H_{19}O_2Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Undecen-(1)-säure-(11) und Brom in Schwefelkohlenstoff (KRAFFT, *B.* 10, 2035; BECKER, *B.* 11, 1413). — Krystalle.  $F$ : 38° (K., *B.* 10, 2035; B.). — Liefert bei Einw. von alkoholischem Kali die 1- oder 2-Brom-undecen-(1)-säure-(11), Undecin-(2)-säure-(11) und Undecin-(1)-säure-(11) (K., *B.* 11, 1414; 29, 2233, 2237; WELANDER, *B.* 26, 1448).

Anhydrid der 10.11-Dibrom-undecansäure-(1)  $C_{22}H_{38}O_5Br_4 = CH_3Br \cdot CHBr \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ . B. Aus dem Anhydrid der Undecen-(1)-säure-(11) und Brom in Schwefelkohlenstoff (KRAFFT, TRITSCHLER, B. 33, 3581). — Krystalle. F: 36,5°.

10- oder 11-Jod-undecansäure-(1),  $\iota$ - oder  $\kappa$ -Jod-decan- $\alpha$ -carbonsäure  $C_{11}H_{21}O_2I = CH_3 \cdot CHI \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$  oder  $CH_2I \cdot [CH_2]_9 \cdot CO_2H$ . B. Durch Sättigen von Undecen-(1)-säure-(11) mit Jodwasserstoff (BRUNNER, B. 10, 2226). — Krystallinisch. F: 24°.

2. 3-Äthyl-nonansäure-(1),  $\beta$ -Äthyl-octan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Äthyl-pelargonensäure  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kondensation von 3-Jod-nonan mit Natriummalonester, Verseifen des entstandenen Esters und Zersetzung der freien Säure im Ölbad bei 180° (BAGARD, Bl. [4] 1, 359). — Flüssig.  $Kp_{28}$ : 170°.

3. 2,7-Dimethyl-4-methylsäure-octan,  $\beta, \gamma$ -Dimethyl-octan- $\delta$ -carbonsäure, Isobutyl-isoamyl-essigsäure  $C_{11}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von Isobutyl-isoamyl-malonsäureester mit alkoholischer Kalilauge und nachfolgendes Erhitzen der Isobutyl-isoamyl-malonsäure bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung (NEF, A. 318, 155). —  $Kp_{13}$ : 144–146°.

Das Chlorid siedet unter 15 mm bei 100–102°; das Amid schmilzt bei 84–85°.

4. 2,3,6-Trimethyl-4-methylsäure-heptan,  $\beta, \gamma, \zeta$ -Trimethyl-heptan- $\delta$ -carbonsäure,  $\beta$ -Isopropyl- $\alpha$ -isobutyl-buttersäure  $C_{11}H_{22}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus  $\beta$ -Isopropyl- $\alpha$ -isobutyl-butyrolacton durch Behandlung mit HI und darauf mit Zink und Salzsäure (NEF, A. 318, 154). — Öl.  $Kp_{11}$ : 145°.

Das Chlorid siedet unter 13 mm bei 99°; das Amid schmilzt bei 82–83°.

5. 2,2,3,4,4-Pentamethyl-3-methylsäure-pentan, Methyl-di-tert.-butyl-essigsäure  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot C[C(CH_3)_3]_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Triisobutylen (s. Bd. I, S. 225) mit Chromsäuregemisch, neben  $CO_2$ , Essigsäure und Trimethylessigsäure (BUTLEROW, Jk. 11, 203; B. 12, 1483). Durch Oxydation der Pigmente aus Roßhaar und Schafwolle (SPIEGLER, B. Ph. P. 4, 55). — Darst. Ein Gemisch von 1 Tl. Triisobutylen, 5 Tln.  $K_2Cr_2O_7$ , 10 Tln. Wasser und 15 Tln.  $H_2SO_4$  bleibt einige Tage lang in der Kälte stehen. Dann verdünnt man mit Wasser, destilliert, solange noch ölige Tropfen übergehen, und zieht den Rückstand mit Äther aus. Der Äther wird verdunstet, der Rückstand in Soda gelöst und die filtrierte Lösung nach dem Ansäuern abermals mit Äther ausgezogen (B.). — Krystallinische Masse. Die frisch erstarrte Säure schmilzt bei 66–70° (B.); F: 68° (S.).  $Kp$ : 260° (korr.) (B.), 256–258° (korr.) (S.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (B.). Schwache Säure. —  $NaC_{11}H_{21}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystallinisch. Das trockne Salz absorbiert an der Luft Kohlendioxyd und scheidet freie Säure ab (B.). — Das Magnesiumsalz fällt aus konz. Lösung in öligen Tropfen aus, die nach einigen Stunden erstarren; aus verdünnter Lösung fällt es sofort fest aus. Es ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser (Unterschied und Trennung von Trimethylessigsäure (B.).

Methylester  $C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot C[C(CH_3)_3]_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp$ : 217–220° (BUTLEROW, Jk. 11, 210; B. 12, 1484).

Äthylester  $C_{13}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot C[C(CH_3)_3]_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig.  $Kp$ : 227–230° (BUTLEROW, Jk. 11, 214; B. 12, 1484).

## 6. Carbonsäure $C_{11}H_{22}O_2$ aus Harzessenz.

Amid  $C_{11}H_{23}ON = C_{10}H_{21} \cdot CO \cdot NH_2$ . Glänzende Blättchen. F: 80–81°. Fast unlöslich in kaltem Wasser (Lwow, B. 20, 1023).

## 12. Carbonsäuren $C_{12}H_{24}O_2$ .

1. Dodecansäure, Undecan- $\alpha$ -carbonsäure, Laurinsäure  $C_{12}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$ . Nachweis der normalen Konstitution durch Abbau zur Caprinsäure: EHESTADT, Diss. [Freiburg i. Br. 1886], S. 11 ff. — V. An Glycerin gebunden im Lorbeeröl (aus den Früchten von *Laurus nobilis*) (MARSSON, A. 41, 330), im Cocosnußöl (GÖRGEY, A. 66, 295; OUDEMANS, J. pr. [1] 81, 375), in den Pichurimbohnen (STAHER, A. 58, 393), im Fangkallak-Fett (aus den Früchten von *Cylicodaphne sebifera*) (OUDEMANS, J. pr. [1] 99,

412; Z. 1867, 256), in den Beeren von *Lindera Benzoin* (CASPARI, *Am.* 27, 303), im Dikabrot (von *Mangifera Gabonensis*) (OUDEMANS, *J. pr.* [1] 81, 356). Im Walrat (HEINTZ, *A.* 92, 294; *J. pr.* [1] 66, 43). Im Holz von *Goupia tomentosa* (DUNSTAN, HENRY, *Soc.* 73, 226). Wurde in einem Weinhefenöl („*Önanthäther*“) beobachtet (ORDONNEAU, *Bl.* [2] 45, 336). In einem Kornfuselöl (HILGER, *C.* 1894 I, 981). — B. Bei der Oxydation von Taririnsäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot C \equiv C \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$  mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat (ARNAUD, *Bl.* [3] 27, 485). Bei der Oxydation von Cholsäure mit Dichromatmischung (TAPPEINER, *A.* 194, 229). — *Darst.* Man verseift Lorbeeröl mit starker Kalilauge und destilliert die freien Fettsäuren solange unter vermindertem Druck als das Destillat noch rasch erstarrt; die übergegangene Säure wird durch Rektifizieren im Vakuum gereinigt (KRAFFT, *B.* 12, 1665). Darstellung aus Cocosbutter durch Verseifung und fraktionierte Fällung der entstandenen Fettsäuren als Bariumsalze: GÖRGEY, *A.* 66, 294; OUDEMANS, *J. pr.* [1] 81, 372. Darstellung aus Cocosöl durch Verseifung, Veresterung der entstandenen Fettsäuren durch Methylalkohol und Schwefelsäure und fraktionierte Destillation der gebildeten Methyl-ester: GUÉRIN, *Bl.* [3] 29, 1118. Gewinnung aus Kernöl und Cocosöl durch unvollständige Verseifung: WINTER, *D. R. P.* 170563; *C.* 1906 II, 731. Darstellung aus dem Öl der Beeren von *Lindera Benzoin*: CASPARI, *Am.* 27, 291.

Nadeln (aus Alkohol). F: 44° (STOHMANN, WILSING, *J. pr.* [2] 32, 88), 43,6° (HEINTZ, *A.* 92, 294), 43° (PARTHEIL, FÉRIÉ, *Ar.* 241, 557), 42° (CASPARI, *Am.* 27, 304). Unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar.  $Kp_{100}$ : 225° (KRAFFT, *B.* 13, 1415);  $Kp_{16}$ : 180° (SCHEIJ, *R.* 18, 186), 177° (P. F.);  $Kp_{15}$ : 176° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1324);  $Kp_{10-11}$ : 166° (C.). Verhalten bei der Destillation im Vakuum des Kathodenlichts: KR., W., *B.* 29, 1324; KR., LEHMANN, *B.* 38, 246; CALDWELL, HURTLEY, *Soc.* 95, 855; HANSEN, *B.* 42, 213. Ist mit Wasserdampf flüchtig (OUDEMANS, *J. pr.* [1] 99, 409).  $D^{20}_4$ : 0,883 (GÖRGEY, *A.* 66, 306);  $D_4$  der eben geschmolzenen Laurinsäure: 0,8750 (KRAFFT, *B.* 15, 1724);  $D^{20}_4$ : 0,8642 (SCHEIJ, *R.* 18, 186);  $D^{20}_4$ : 0,8495 (EIJKMAN, *R.* 12, 165). Leicht löslich in Alkohol und Äther (MARSSON, *A.* 41, 333), unlöslich in Wasser (CASPARI, *Am.* 27, 304). Wärmetönung beim Lösen in organischen Flüssigkeiten: TIMOFFEJEW, *C.* 1905 II, 436.  $n^{20}_D$ : 1,41749;  $n^{20}_B$ : 1,42474 (EIJKMAN, *R.* 12, 165);  $n^{20}_D$ : 1,42665 (SCHEIJ, *R.* 18, 186);  $n^{20}_D$ : 1,4236 (PARTHEIL, FÉRIÉ, *Ar.* 241, 557). Molekularrefraktion: EIJKMAN. Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* 83, 1428. Ebullioskopisches Verhalten: MAMELI, *G.* 33 I, 490. Molekulare Verbrennungswärme für konst. Druck: 1771,8 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 374), 1759,720 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 11, 222). Spezifische Wärme: ST., WILSING, *J. pr.* [2] 32, 89. — Bei der Elektrolyse der schwach sauren verdünnten alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes entsteht Dokosan neben geringen Mengen eines Esters der Laurinsäure (PETERSEN, *Z. El. Ch.* 12, 143). Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* 93, 215. Mit  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dischwefelsäureester (Bd. I, S. 474) entsteht  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dilaurinat  $CH_2Cl \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}$  (GRÜN, THEIMER, *B.* 40, 1798, 1800). Mit Glycerin- $\alpha, \alpha'$ -dischwefelsäureester (Bd. I, S. 514) entsteht die flüssige Form des Glycerin- $\alpha, \alpha'$ -dilaurins  $CH_2(O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}$ ; aus Kaliumlaurinat und symm. Glycerindichlorhydrin (Bd. I, S. 364) entsteht die feste Form des Glycerin- $\alpha, \alpha'$ -dilaurins; aus Kaliumlaurinat und  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dimyristinat entsteht Glycerin- $\alpha$ -laurinat- $\alpha'$ - $\beta$ -dimyristinat (GRÜN, SCHACHT, *B.* 40, 1787). Aus Kaliumlaurinat und  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\alpha$ -stearinat entsteht Glycerin- $\alpha$ -laurinat- $\alpha'$ -stearinat  $CH_2(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}$  (GRÜN, v. SKOPNIK, *B.* 42, 3757).

$NH_4C_{12}H_{23}O_2 + C_{12}H_{24}O_2$ . Krystallinisch. 100 Tle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 6 Tle. (OUDEMANS, *J. pr.* [1] 89, 210). —  $LiC_{12}H_{23}O_2$ . Weiße Krystalschuppen. 100 ccm Wasser von 18° lösen 0,1582 g, 100 ccm Wasser von 25° 0,1722 g, 100 ccm Alkohol (D: 0,797) von 18° 0,4190 g, 100 ccm Alkohol von 25° 0,4420 g (PARTHEIL, FÉRIÉ, *Ar.* 241, 558). —  $NaC_{12}H_{23}O_2 + C_{12}H_{24}O_2$ . 100 Tle. absoluter Alkohol lösen bei 15° fast 2 Tle. (OUD., *J. pr.* [1] 89, 209). —  $NaC_{12}H_{23}O_2$ . Krystallinisch. 100 Tle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 2,5 Tle. und bei Siedehitze 14,5 Tle. Wird durch viel Wasser dissoziiert (OUD., *J. pr.* [1] 89, 209). Krystallisationsbedingungen: KRAFFT, *B.* 32, 1598. —  $KC_{12}H_{23}O_2 + C_{12}H_{24}O_2$ . Krystallinisch. 100 Tle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 1,5 Tle., bei Siedehitze 400 Tle. (OUD., *J. pr.* [1] 89, 209). —  $KC_{12}H_{23}O_2$ . Amorph. 100 Tle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 4,5 Tle. und bei Siedehitze 38 Tle. (OUD., *J. pr.* [1] 89, 208). —  $Cu(C_{12}H_{23}O_2)_2$ . Nach CASPARI (*Am.* 27, 309) bläulich grünes mikrokrySTALLINISCHES Pulver, das sich beim Erhitzen allmählich dunkler und endlich tiefgrün färbt und bei 220° noch nicht geschmolzen ist. Nach OUDEMANS (*J. pr.* [1] 89, 214) hellblaues amorphes Salz, das bei 90° zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit schmilzt. 1000 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,023 Tle., bei Siedetemperatur 0,029 Tle., 1000 Tle. absoluter Alkohol bei 15° 0,775 Tle., bei Siedetemperatur 6,53 Tle. (OUD.). —  $AgC_{12}H_{23}O_2$  (STHAMER, *A.* 53, 395). 1000 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,001 Tle., bei Siedetemperatur 0,405 Tle., 1000 Tle. absoluter Alkohol bei 15° 0,323 Tle., bei Siedetemperatur 0,824 Tle. (OUD., *J. pr.* [1] 89, 215). —  $Mg(C_{12}H_{23}O_2)_2 + C_{12}H_{24}O_2$ . Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 74–75°

(CASP., *Am.* 27, 303). —  $\text{Mg}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Kugelförmige Krystallaggregate. F: 75°. 1000 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,23 Tle., bei Siedetemperatur 0,411 Tle., 1000 Tle. absoluter Alkohol bei 15° 15,25 Tle., bei Siedetemperatur 126 Tle. (OUDEMANS, *J. pr.* [1] 89, 211). —  $\text{Ca}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Weiße Nadeln. F: 182–183°. Verwittet an der Luft (CASP., *Am.* 27, 308). 1000 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,039 Tle., bei Siedetemperatur 0,547 Tle., 1000 Tle. absoluter Alkohol bei 15° 0,719 Tle., bei Siedetemperatur 22,62 Tle. (OUD., *J. pr.* [1] 89, 211). —  $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2$ . Blättchen (HEINTZ, *A.* 92, 294; HOLZMANN, *Ar.* 236, 418). Schmilzt nicht bis 260° (CASP., *Am.* 27, 307). 1000 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,054 Tle., bei Siedetemperatur 0,698 Tle., 1000 Tle. absoluter Alkohol bei 15° 0,187 Tle., bei Siedetemperatur 1,009 Tle. (OUD., *J. pr.* [1] 89, 211). —  $\text{Sr}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 240°, ohne zu schmelzen (CASP., *Am.* 27, 307). 1000 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,272 Tle., bei Siedetemperatur 0,360 Tle., 1000 Tle. absoluter Alkohol bei 15° 0,598 Tle., bei Siedetemperatur 3,590 Tle. (OUD., *J. pr.* [1] 89, 211). —  $\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2$ . Nadeln. F: 127° (CASP., *Am.* 27, 309). —  $\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (?). Krystallinisch. F: 80°. 1000 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,103 Tle., bei Siedetemperatur 0,189 Tle., 1000 Tle. absoluter Alkohol bei 15° 0,134 Tle., bei Siedetemperatur 8,78 Tle. (OUD., *J. pr.* [1] 89, 212). —  $\text{Pb}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2$ . Nadeln. F: 101° (CASP., *Am.* 27, 310), 110–120° (HEINTZ, *A.* 92, 293). 1000 Tle. Wasser lösen bei 15° 0 Tle., bei Siedetemperatur 0,011 Tle., 1000 Tle. absoluter Alkohol bei 15° 0,047 Tle., bei Siedetemperatur 2,35 Tle. (OUD., *J. pr.* [1] 89, 215). —  $\text{Mn}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2$ . Hellrosarotes krystallinisches Pulver. F: 76°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (CASP., *Am.* 27, 310). —  $\text{Mn}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2 + x\text{H}_2\text{O}$ . Vgl. darüber OUD., *J. pr.* [1] 89, 213. —  $\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Hellrote Nadeln. F: 52° (CASP., *Am.* 27, 310); F: 75° (OUD., *J. pr.* [1] 89, 214). 1000 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,072 Tle., bei Siedetemperatur 0,376 Tle., 1000 Tle. absoluter Alkohol bei 15° 0,174 Tle., bei Siedetemperatur 18,01 Tle. (OUD.). —  $\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)_2 + 1$  oder  $3\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch. F: 85°. 1000 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,197 Tle., bei Siedetemperatur 0,39 Tle., 1000 Tle. Alkohol lösen bei 15° 0,64 Tle., bei Siedetemperatur 6,68 Tle. (OUD., *J. pr.* [1] 89, 213).

**Methylester**  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Durch Erwärmen von Cocosfett mit 2% Chlorwasserstoff enthaltendem Methylalkohol, neben anderen Produkten (HALLER, YOUSSEFIAN, *C. r.* 143, 805). — F: + 5° (H., Y.).  $\text{Kp}_{18}$ : 148° (GUÉRIN, *Bl.* [3] 29, 1121);  $\text{Kp}_{15}$ : 141° (H., Y.).

**Äthylester**  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Öl, erstarrt bei –10° (GÖRGEY, *A.* 66, 306).  $\text{Kp}$ : 269° (DELFFS, *A.* 92, 278);  $\text{Kp}_0$  bei 25 mm Steighöhe: 79°,  $\text{Kp}_0$  bei 65 mm Steighöhe: 101° (KRAFFT, *B.* 36, 4340).  $D_{20}^{20}$ : 0,8675;  $D_{15}^{15}$ : 0,7728 (EIJKMAN, *R.* 14, 187);  $D_{10}^{10}$ : 0,8671 (D.).  $n_D^{20}$ : 1,43269;  $n_D^{25}$ : 1,38313;  $n_D^{30}$ : 1,44030;  $n_D^{35}$ : 1,38978; Molekularrefraktion: EIJKMAN, *R.* 12, 277; *R.* 14, 187. — Liefert durch Reduktion mit Natrium und Alkohol Dodecanol-(1) (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 674). — Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* 149, 236.

**[ $\beta$ -Chlor-äthyl]-ester**  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . F: ca. 24°;  $\text{Kp}_0$ : 100° (KRAFFT, *B.* 36, 4341).

**[ $\beta$ -Brom-äthyl]-ester**  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . F: 36°;  $\text{Kp}_0$ : 124° (KRAFFT, *B.* 36, 4341).

**[ $\beta$ , $\gamma$ -Dichlor-propyl]-ester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Durch Kochen von  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\alpha$ -monolaurinat (s. u.) mit Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff im Wasserstoffstrom (GRÜN, v. SKOPNIK, *B.* 42, 3754). — Hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit. Leicht löslich in Äther und Ligroin. — Liefert beim vorsichtigen Behandeln mit alkoholischer Kalilauge asymm. Glycerindichlorhydrin.

**[ $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-propyl]-ester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus Laurinsäure-allylester und Brom in Äther (PARTHEIL, v. VELSEN, *Ar.* 238, 268). — Bei gewöhnlicher Temperatur eisartige Masse.  $\text{Kp}_{1,5}$ : 195°.

**Ester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols** (vgl. B.I. I, S. 385)  $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .  $\text{Kp}_{720}$ : 305–308°;  $D_4^{20}$ : 0,859;  $n_D^{20}$ : 1,4368 (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 284). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf optisch reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung):  $[\alpha]_D^{20}$ : +2,03° (GUYE, *Bl.* [3] 25, 549).

**Dilaurinat des Äthylenglykols, Äthylen-dilaurinat**  $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CH}_3$ . F: 54°;  $\text{Kp}_0$  (bei 20 mm Steighöhe): 188° (KRAFFT, *B.* 36, 4340).

**$\alpha$ -Monolaurinat des  $\gamma$ -Chlor-propylenglykols**  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Durch Erwärmen von  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol und Laurinsäurechlorid (GRÜN, v. SKOPNIK, *B.* 42, 3753). — Kryställchen (aus Ligroin bei ca. –10°); bei Zimmertemperatur leicht flüssiges, schwach gelbes Öl. Sehr leicht löslich in organischen Solvenzien. — Liefert mit Phosphorpentachlorid in Tetrachlorkohlenstofflösung [ $\beta$ , $\gamma$ -Dichlor-

propyl]-laurinat. Durch Einw. von Silbernitrit in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei 120° entsteht Glycerin- $\alpha$ -laurinat. Beim Erhitzen mit myristinsäurem Kalium auf 140° erhält man Glycerin- $\alpha$ -laurinat- $\alpha'$ -myristinat.

**Dilaurinat des  $\gamma$ -Chlor-propylenglykols**  $C_{27}H_{51}O_4Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dithioessigsäureester (Bd. I, S. 474) und Laurinsäure, neben Glycerindilaurin (wahrscheinlich symmetrischem) (GRÜN, THEIMER, *B.* 40, 1798). — Sehr weiche Drusen oder Körnchen von mikroskopisch kleinen Nadeln. *F*: 24°. Schwer löslich in Alkohol, sonst sehr leicht löslich. — Liefert mit myristinsäurem Kalium bei 150° im Kohlensäurestrom Glycerin- $\alpha$ , $\beta$ -dilaurinat- $\alpha'$ -myristinat, mit stearinsäurem Kalium Glycerin- $\alpha$ , $\beta$ -dilaurinat- $\alpha'$ -stearinat.

**$\alpha$ -Monolaurinat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -monolaurin,  $\alpha$ -Monolaurin**  $C_{15}H_{30}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Erhitzen von 2 Tln. scharf getrocknetem Kaliumlaurinat mit 1 Tl.  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol im Rohr (mit Kohlensäure gefüllt) auf 180° (KRAFFT, *B.* 36, 4341). Durch Einw. von Silbernitrit auf  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\alpha$ -laurinat bei 120° in einer Wasserstoff-Atmosphäre (GRÜN, v. SKOPNIK, *B.* 42, 3755). — Blättchen. *F*: 59° (K.), 52° (G., v. S.). Der erstarrte Schmelzfluß schmilzt bei 40–41° (G., v. S.). *Kp*<sub>0</sub>: 142° (K.). — Gibt mit Phenylisocyanat keinen Phenylcarbamidsäureester (G., v. S.).

**$\beta$ -Monolaurinat des Glycerins, Glycerin- $\beta$ -monolaurin,  $\beta$ -Monolaurin**  $C_{15}H_{30}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot OH)_2$ . *B.* Durch Behandeln von Laurinsäuredichlorisopropylester  $CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2Cl)_2$  mit Silbernitrit (GRÜN, v. SKOPNIK, *B.* 42, 3755). — Liefert mit Phenylisocyanat einen Phenylcarbamidsäureester.

**$\alpha$ , $\alpha'$ -Dilaurinat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ , $\alpha'$ -dilaurin,  $\alpha$ -Dilaurin**  $C_{27}H_{52}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ .

Flüssige Form. *B.* Aus Glycerin- $\alpha$ , $\alpha'$ -dithioessigsäure und Laurinsäure in schwefelsaurer Lösung bei 70° (GRÜN, SCHACHT, *B.* 40, 1787; vgl. G., *B.* 38, 2285). — Sehr leicht löslich außer in Alkohol. Läßt sich durch Einimpfen von Krystallen der festen Form anscheinend teilweise in diese überführen.

Feste Form. *B.* Aus Dichlorisopropylalkohol  $(CH_2Cl)_2CH \cdot OH$  und Kaliumlaurinat durch 9-stündiges Erhitzen auf 140–150° (GRÜN, SCHACHT, *B.* 40, 1787). — Sphärische Nadelaggregate. *F*: 55°. Löslich in Ligroin, Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform, jedoch schwerer als die flüssige Form. — Liefert mit überschüssigem Myristinsäurechlorid Glycerin- $\alpha$ , $\alpha'$ -dilaurinat- $\beta$ -myristinat (stabile und labile Form), sowie Glycerin- $\alpha$ -laurinat- $\alpha'$ , $\beta$ -dimyristinat, mit überschüssigem Stearinsäurechlorid Glycerin- $\alpha$ -laurinat- $\alpha'$ , $\beta$ -distearinat und Glycerin- $\alpha$ , $\alpha'$ -dilaurinat- $\beta$ -stearinat.

**Glycerindilaurin**  $C_{27}H_{52}O_6$  (wahrscheinlich identisch mit Glycerin- $\alpha$ , $\alpha'$ -dilaurin). *B.* Bei der Darstellung von  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dilaurinat aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dithioessigsäureester und Laurinsäure als Nebenprodukt (GRÜN, THEIMER, *B.* 40, 1800). — Drusen von seidglänzenden Nadeln (aus Ligroin). *F*: 56,5° (auch nach dem Erstarren).

**Trilaurinat des Glycerins, Glycerin-trilaurin, Trilaurin („Laurostearin“)**  $C_{39}H_{74}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ . *V.* In den Lorbeeren (MARSSON, *A.* 41, 330), in den Pichurimbohnen (STHAMER, *A.* 53, 390), im Fangkallak-Fett (VAN GORKOM, vgl. OUDEMANS, *J. pr.* [1] 99, 412), im Fett der getrockneten Samen von *Cylicodaphne sebifera* (SACK, *C.* 1903 I, 980), im Fett der Kerne von *Acrocomia sclerocarpa* Mart. und im Fett der Kerne von *Bactris Plumeriana* Mart. (SACK, *C.* 1906 I, 1106). *S.* ferner *S.* 359 Vorkommen von Laurinsäure. — *B.* Durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Laurinsäure im Vakuum unter Durchleiten eines trocknen Luftstromes (SCHEIJ, *R.* 18, 195). Durch Erhitzen von laurinsäurem Silber mit 1,2,3-Tribrom-propan und Xylol auf 140–150° und nach Abdestillieren des meisten Xylols auf 181–184° (PARTHEIL, v. VELSEN, *Ar.* 238, 268). — *Darst.* Man kocht Lorbeeren mit Alkohol aus (MARSSON, *A.* 41, 330) oder behandelt Lorbeeröl mit Alkohol und destilliert das erhaltene feste Fett im Vakuum des Kathodenlichts, wobei Trilaurin bei 260–275° übergeht (KRAFFT, *B.* 36, 4343). Man extrahiert Pichurimbohnen mit Alkohol (STHAMER, *A.* 53, 391). — Nadeln (aus Alkohol) (ST.). *F*: 45–46° (ST., *A.* 53, 397), 46,4° (SCHEIJ, *R.* 18, 195). *D*<sub>20</sub><sup>4</sup>: 0,8944; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,44039 (SCH.); *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,42464 (PARTHEIL, v. VELSEN, *Ar.* 238, 268). Schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol, leicht in Äther (ST.), Chloroform, Benzol, Petroläther (SCH.). Molekulare Verbrennungswärme: 5707,420 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 11, 226), 5707,0 Cal. (für konstanten Druck) (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 375).

**Laurinsäure-anhydrid**  $C_{34}H_{66}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ . *B.* Aus Laurylchlorid und Natriumlaurinat bei 100° (KRAFFT, ROSINY, *B.* 33, 3577). — Krystallmasse. *F*: 41°. *Kp*<sub>0</sub>: 166° (K., R.). — Bei 8-stündigem Erhitzen mit der gleichen Gewichtsmenge

$\alpha$ -Distearin auf 150° unter Durchleiten von Kohlendioxyd entsteht Glycerin- $\beta$ -laurinat- $\alpha$ - $\alpha'$ -distearinat (stabile und labile Form) (GRÜN, SCHACHT, B. 40, 1782).

**Dodecanoylchlorid, Laurinsäurechlorid, Laurylchlorid**  $C_{12}H_{23}OCl = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot COCl$ . B. Aus Laurinsäure mit Phosphorpentachlorid (KRAFFT, BÜRGER, B. 17, 1378) oder Phosphortrichlorid (CASPARI, Am. 27, 305). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt bei -17° (K., B.).  $Kp_{18}$ : 145° (C.);  $Kp_{15}$ : 142,5° (K., B.);  $Kp_{10}$ : 135–140° (GUÉRIN, Bl. [3] 29, 1123). — Wird durch Alkohol und Wasser sehr schnell zersetzt (C.). Spaltet bei 250–280° im Kohlensäurestrom ein Mol. HCl ab unter Bildung einer Verbindung  $(C_{12}H_{22}O)_n$  (BISTRZYCKI, LANDTWING, B. 42, 4723). Gibt mit  $\alpha$ -Dimyristin Glycerin- $\beta$ -laurinat- $\alpha$ - $\alpha'$ -dimyristinat (GRÜN, SCHACHT, B. 40, 1787), mit Glycerin- $\alpha$ -myristinat- $\alpha'$ -stearinat Glycerin- $\beta$ -laurinat- $\alpha$ -myristininat- $\alpha'$ -stearinat (G., v. SKOPNIK, B. 42, 3758).

Verbindung  $(C_{12}H_{22}O)_x$ . B. Durch 2½–3-stündiges Erhitzen von Laurylchlorid auf 250–280° im Kohlensäurestrom (BISTRZYCKI, LANDTWING, B. 42, 4723). — Farblose Nadeln (aus absolutem Alkohol). Erweicht von etwa 49° an, ist bei 58° klar geschmolzen.

**Dodecanamid, Laurinsäureamid**  $C_{12}H_{25}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Laurinsäureäthylester durch 5–6-stündiges Erhitzen mit 33%igem Ammoniak auf 220° (EHESTÄDT, Diss. [Freiburg i. Br. 1886], S. 13). Aus Dodecannitril  $C_{11}H_{23} \cdot CN$  und Schwefelsäure (LUTZ, B. 19, 1441). — Darst. Aus Laurinsäurechlorid mit Ammoniak (KRAFFT, STAUFFER, B. 15, 1729; CASPARI, Am. 27, 305). — Weiße federartige Nadeln. F: 110° (E.), 102° (K., St.), 98–99° (C.), 97° (L.).  $Kp_{12,5}$ : 199–200° (EITNER, WETZ, B. 26, 2840). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (C.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1849,7 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 52, 60). — Liefert durch Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer oder äthylalkoholischer Lösung Dodecylalkohol und Dodecylamin (SCHEUBLE, LÖBL, M. 25, 348).

**Lauriminoisobutyläther**  $C_{16}H_{33}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot C(NH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus Laurinsäurenitril und Isobutylalkohol bei der Einw. von Chlorwasserstoff (EITNER, WETZ, B. 26, 2840). —  $C_{16}H_{33}ON + HCl$ . Krystallpulver, sehr hygroskopisch. F: 65–66°. Leicht löslich in Alkohol.

**Dodecannitril, Laurinsäurenitril, Lauronitril**  $C_{12}H_{23}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CN$ . B. Aus Dodecylamin mit Brom und Natronlauge (LUTZ, B. 19, 1441). — Darst. Man erwärmt 1 Tl. Laurinsäureamid mit ½ Tl. Phosphorsäureanhydrid und destilliert das Produkt im Vakuum (KRAFFT, STAUFFER, B. 15, 1729). — Öl von charakteristischem Geruch. F: +4°;  $Kp_{100}$ : 198°;  $D_4$ : 0,8350 (flüssig);  $D_{15}$ : 0,8273;  $D_{20}$ : 0,7675 (K., Sr.). —  $2C_{12}H_{23}N + HBr$ . Blättchen. F: 75,5–76° (EITNER, WETZ, B. 26, 2847). Schwer löslich in Äther und Ligroin, mäßig in Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform.

**Dodecanamidin, Dodecenyramidin, Lauramidin**  $C_{12}H_{26}N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot C(NH) \cdot NH_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem Lauriminoisobutyläther und Ammoniak in Alkohol (EITNER, WETZ, B. 26, 2842). —  $C_{12}H_{26}N_2 + HCl$ . Glänzende Blättchen (aus Wasser). F: 128–129°. —  $(C_{12}H_{26}N_2 + HCl)_2 + PtCl_4$ .

**Dodecanamidoxim, Dodecenyamidoxim, Lauramidoxim**  $C_{12}H_{26}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH_2$ . B. Durch Digerieren von Laurinsäurenitril mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat (EITNER, WETZ, B. 26, 2844). — F: 92–92,5°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin, sehr wenig in Äther. Verbindet sich mit Schwefeldioxyd.

**Lauramidoximschweflige Säure**  $C_{12}H_{26}O_3N_2S = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot O \cdot SO_2H$  (?). B. Bei 1-tägigem Überleiten von Schwefeldioxyd über Lauramidoxim (EITNER, WETZ, B. 26, 2845). — Krystallpulver. Sehr unbeständig. Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin.

**symm. Dilaurinoyl-hydrazin, symm. Dilaurylhydrazin**  $C_{24}H_{48}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ . Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck (22 mm) auf 275° Diundecyl-furodiazol  $C_{11}H_{23} \cdot C:N:N:C \cdot C_{11}H_{23}$  (Syst. No. 4488) (STOLLÉ, SCHÄTZLEIN, J. pr. [2] 69, 503).

Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 160° entsteht Diundecylthiodiazol (Syst. No. 4488).

**2-Brom-dodecansäure-(1),  $\alpha$ -Brom-undecan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Brom-laurinsäure**  $C_{12}H_{23}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Das Bromid entsteht aus Laurinsäure, Brom und rotem Phosphor; man zersetzt das rohe Säurebromid mit warmem Wasser (AUWERS, BERNHARDI, B. 24, 2224). — Darst. Man versetzt 200 g Laurinsäurechlorid nach und nach

mit 190 g Brom, erhitzt 12–15 Stunden lang auf dem Wasserbade und zersetzt die Reaktionsmasse mit heißem Wasser (GUÉRIN, *Bl.* [3] 29, 1123). — F: 32° (G.), 30–31,5° (A., B.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Benzol, zerfließlich in Äther und Chloroform (A., B.). Liefert beim Kochen mit wäßr. Kalilauge  $\alpha$ -Oxy-laurinsäure (GUÉRIN).

**Äthylester**  $C_{14}H_{27}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig.  $Kp_{10}$ : 172–174° (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2225).

**2. 2,8-Dimethyl-5-methylsäure-nonan.  $\beta,\beta$ -Dimethyl-nonan- $\epsilon$ -carbon-säure. Diisoamyllessigsäure**  $C_{12}H_{24}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von Diisoamylmalonsäure auf 175° (FOURNIER, *C. r.* 128, 1289; NEF, *A.* 318, 146 Anm.). Durch spontane Oxydation des Diisoamylacetaldehyds an der Luft (BÉHAL, SOMMELET, *Bl.* [3] 31, 307). — Nadeln. F: 46–47° (F.), 44–45° (N.).  $Kp_{16}$ : 158° (N.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol (F.). —  $Ca(C_{12}H_{23}O_2)_2$ . Weiße Krystallkrusten (aus absolutem Alkohol) (BÉHAL, SOMMELET, *Bl.* [3] 31, 307; SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 553).

**Amid, Diisoamylacetamid**  $C_{12}H_{25}ON = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Nadeln. F: 115°. Löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol (FOURNIER, *C. r.* 128, 1289).

**3. Hordeinsäure**  $C_{12}H_{24}O_2$ . *B.* Bei der Destillation von 4 Tln. Gerste mit 6 Tln. Schwefelsäure und 4 Tln. Wasser (BECKMANN, *J. pr.* [1] 66, 52; *J.* 1855, 513; vgl. indessen WURTZ, *A. ch.* [3] 46, 227 Anm.). — Krystallinische Blättchen. F: 60°. Unlöslich in Wasser. —  $AgC_{12}H_{23}O_2$  (B.).

**4. Carbonsäure**  $C_{12}H_{24}O_2$  (?) *aus dem Fett des Kieselschwamms.* *V.* Im Fett des Kieselschwamms, neben Ölsäure (HENZE, *H.* 41, 120). — F: 110°. Löslich in Alkohol und Äther.

**5. Carbonsäure**  $C_{12}H_{24}O_2$  *aus Age.* *V.* Findet sich neben anderen Säuren in Age (dem aus dem Coccus axin gewinnbaren Fett) (Syst. No. 4732) und wird daraus durch Verseifung gewonnen (HOPPE, *J.* 1860, 324). — Krystallinisch. F: 42°.

### 13. Carbonsäuren $C_{13}H_{26}O_2$ .

**1. Tridecansäure, n-Dodecan- $\alpha$ -carbonsäure („Tridecylsäure“)**  $C_{13}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . Aus Tridecanal durch Oxydation mit Permanganat in wasserhaltigem Aceton (LE SUEUR, *Soc.* 87, 1905). Aus Tridecanol-(1) durch Oxydation mit Kaliumdichromat und konz. Schwefelsäure (BLAU, *M.* 26, 107). Bei der Oxydation von Methyl-tridecyl-keton  $C_{13}H_{27} \cdot CO \cdot CH_3$  mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, *B.* 12, 1669). Beim Kochen von Dodecyl-tridecanoyl-harnstoff  $C_{12}H_{25} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_{12}H_{25}$  mit Kalilauge (LUTZ, *B.* 19, 1440). — Platten (aus Aceton + Ameisensäure) (LE S.). Krystalle aus Alkohol (B.). F: 42,5° (LE S.), 40,5° (K.), 40° (B.).  $Kp_{100}$ : 236° (K.). Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln (LE S.). —  $AgC_{13}H_{25}O_2$  (K.). —  $Ca(C_{13}H_{25}O_2)_2$  (L.). —  $Ba(C_{13}H_{25}O_2)_2$ . Blätter (aus Alkohol) (B.).

**Tridecanamid**  $C_{13}H_{27}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man löst 1 Vol. Tridecannitril in 1 Vol. konz. Schwefelsäure und fällt die Lösung nach 24 Stunden durch Wasser (LUTZ, *B.* 19, 1439). — Blättchen (aus Alkohol). F: 98,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**Tridecannitril**  $C_{13}H_{25}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CN$ . *B.* Aus Tridecylamin mit Brom und Natronlauge (LUTZ, *B.* 19, 1438). — Flüssig.  $Kp$ : 275°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**2-Brom-tridecansäure-(1),  $\alpha$ -Brom-n-dodecan- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_{13}H_{25}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Tridecansäure mit Brom und amorphem Phosphor; man zersetzt das entstandene Säurebromid mit Wasser (LE SUEUR, *Soc.* 87, 1905). — Platten (aus Aceton + Ameisensäure). F: 30,5°.

**2. Ficocerylsäure**  $C_{13}H_{26}O_2$ . *B.* Durch Verseifung des Gondangwachses (Syst. No. 4734) (GRESHOFF, SACK, *R.* 20, 71). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57°.

14. Carbonsäuren  $C_{14}H_{28}O_2$ .

1. **Tetradecansäure, Tridecan- $\alpha$ -carbonsäure, Myristinsäure**  $C_{14}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$ . V. Frei und als Methylester in der Veilchenwurzel (TIEMANN, KRÜGER, B. 26, 2676). Frei und verestert im ätherischen Muskatnußöl (POWER, SALWAY, Soc. 91, 2057). An höhere Alkohole gebunden im Walrat (HEINTZ, A. 92, 291; J. pr. [1] 66, 38), im australischen Wollfett (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, B. 29, 618; 31, 97), im Fett der Dermoidcysten (v. ZEYNEK, H. 23, 46). An Glycerin gebunden im Öl der Erdmandeln (HELL, TWERDOMEDOW, B. 22, 1744), im Cocosnußöl (GÖRGEY, A. 66, 314; REYST, C. 1906 I, 1061; R. 25, 280), in der Muskatbutter von Myristica moschata (PLAYFAIR, A. 37, 155; KRAFFT, B. 12, 1669), im Otobafett von Myristica otoba (URICOECHEA, A. 91, 369), im Fett der Früchte von Myristica surinamensis (REIMER, WILL, B. 18, 2013), im Bicuhybafett von Myristica bicuhyba seu officinalis Mart. (NÖRDLINGER, B. 18, 2620), im Fett der Samen von Virola venezuelensis (THOMS, MANNICH, C. 1901 II, 189), im fetten Öl des Quittensamens (HERRMANN, Ar. 237, 367), im Leinöl (FAHRION, Z. Ang. 16, 1194), im Öl von Canarium commune (OUDEMANS, J. pr. [1] 99, 409), im Dikabrot (OUD., J. 1860, 322; J. pr. [1] 81, 356; 99, 409), in der Cascara sagrada (JOWETT, C. 1905 I, 388), in der Butter, in der Margarine und im amerikanischen Schweineschmalz (PARTHEIL, FÉRIÉ, Ar. 241, 565), im Dorschleberöl (BULL, B. 39, 3572), im Cochenillefett (LIEBERMANN, B. 18, 1982). Sehr geringe Mengen Myristinsäure finden sich auch unter den Produkten, welche beim Kochen von Rinder-galle mit Natronlauge entstehen (LASSAR-COHN, B. 25, 1829) — B. Beim Schmelzen von Stearolsäure mit Ätzkali (MARASSE, B. 2, 361; BODENSTEIN, B. 27, 3398). — Darst. Man verseift Muskatbutter und destilliert die freie Säure im luftverdünnten Raume (KRAFFT, B. 12, 1669). Auch das Fett der Samen von Virola venezuelensis, welches in der Hauptsache aus Trimyristin besteht, ist ein geeignetes Ausgangsmaterial (THOMS, MANNICH, C. 1901 II, 189).

Krystallblättchen. F: 53,8° (KRAFFT, B. 15, 1724), 53,7° (PARTHEIL, FÉRIÉ, Ar. 241, 556).  $Kp_{100}$ : 250,5° (korr.) (K., B. 16, 1719);  $Kp_{16}$ : 199° (P., F., Ar. 241, 556);  $Kp_{15}$ : 196,5° (K., B. 16, 1719). Verhalten bei der Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes: KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1324; CALDWELL, HURLEY, Soc. 95, 855; HANSEN, B. 42, 213.  $D_{15}^{20}$ : 0,8622 (flüssig) (K., B. 15, 1724). Leicht löslich in absolutem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (LIEBERMANN, B. 18, 1983). Wärmetönung beim Lösen in organischen Flüssigkeiten: TIMOFEEJEW, C. 1905 II, 436.  $n_D^{20}$ : 1,43075 (SCHEIL, R. 18, 187);  $n_D^{25}$ : 1,4248 (PARTHEIL, FÉRIÉ, Ar. 241, 556). Molekulare Verbrennungswärme für konst. Druck: 2085,9 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 42, 374), 2061,713 Cal. (LUGNIN, A. ch. [6] 11, 222). Spezifische Wärme: ST., WILSING, J. pr. [2] 32, 85. — Bei der Elektrolyse der schwach sauren verdünnten alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes entsteht Hexakosan  $C_{26}H_{54}$  neben geringen Mengen eines Myristinesters (PETERSEN, Z. El. Ch. 12, 144). Bei längerem Kochen mit Salpetersäure (D: 1,3) liefert Myristinsäure wesentlich Bernsteinsäure und Adipinsäure, weniger Glutarsäure und wenig Oxalsäure, Korksäure und Pimelinsäure (NÖRDLINGER, B. 19, 1899). Veresterungskonstante: SUBBOROUGH, GITTINS, Soc. 93, 215. Gibt mit Glycerin- $\alpha, \alpha'$ -dischwefelsäureester eine Additionsverbindung von Glycerin- $\alpha, \alpha'$ -dimyristin mit Myristinsäure ( $C_{13}H_{27} \cdot CO_2H \cdot C_3H_5 \cdot OH + 2C_{14}H_{29}O_2$ , neben Glycerin- $\alpha, \alpha'$ -dimyristin (GRÜN, SCHACHT, B. 40, 1785). Aus myristinsäurem Kalium und  $\gamma$ -Chlor-propylen-glykol- $\alpha$ -laurinat entsteht Glycerin- $\alpha$ -laurinat- $\alpha'$ -myristinat (GRÜN, v. SKOPNIK, B. 42, 3756), analog mit  $\gamma$ -Chlor-propylen-glykol- $\alpha$ -stearinat Glycerin- $\alpha$ -myristinat- $\alpha'$ -stearinat (G., v. S., B. 42, 3758).

$LiC_{14}H_{27}O_2$ . Weiße Krystallschuppen. 100 ccm Wasser von 18° lösen 0,0236 g, 100 ccm Wasser von 25° 0,0236 g, 100 ccm Alkohol (D: 0,797) von 18° 0,1841 g, 100 ccm Alkohol von 25° 0,2070 g (PARTHEIL, FÉRIÉ, Ar. 241, 556). — Krystallisationsbedingungen des Natriumsalzes: KRAFFT, B. 32, 1598. —  $KC_{14}H_{27}O_2$ . Krystallinische Masse, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich (PLAYFAIR, A. 37, 158). —  $Cu(C_{14}H_{27}O_2)_2$ . Bläulichgrüne mikroskopische Nadeln (HEINTZ, A. 92, 293). —  $AgC_{14}H_{27}O_2$ . Weißes amorphes Pulver (H., A. 92, 293). —  $Mg(C_{14}H_{27}O_2)_2 + 3H_2O$ . Mikroskopische Nadeln (H., A. 92, 293). —  $Ca(C_{14}H_{27}O_2)_2$ . Unlöslich in Aceton (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, B. 29, 619, 621). —  $Ba(C_{14}H_{27}O_2)_2$ . Krystallpulver, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (PLAYFAIR, A. 37, 160; HEINTZ, A. 92, 293). —  $Pb(C_{14}H_{27}O_2)_2$ . Amorphes Pulver (H., A. 92, 293).

**Methylester**  $C_{15}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . V. In der Veilchenwurzel (TIEMANN, KRÜGER, B. 26, 2677). — B. Durch Erwärmen von Cocosfett mit 2% Chlorwasserstoff enthaltendem Methylalkohol, neben anderen Produkten (HALLER, YOUSSEFIAN, C. r. 143, 805). — Krystalle (aus wenig Alkohol in Kältemischung) (BULL, B. 39, 3572). F: +18° (H., Y.), 19° (B).  $Kp_{75}$ : 295° (T., K.);  $Kp_{15}$ : 167–168° (H., Y.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Tetradecanol-(1) (BOUVEAULT, BLANC, C. r. 137, 61).

**Äthylester**  $C_{16}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Myristinsäure (PLAYFAIR, A. 37, 157). — F: 10,5–11,5°

(NÖRDLINGER, *B.* 18, 2623). Kp: 295° (REIMER, WILL, *B.* 18, 2016). Kp<sub>0</sub> (bei 25 mm Steighöhe): 102°; Kp<sub>0</sub> (bei 65 mm Steighöhe): 121° (KRAFFT, *B.* 36, 4340). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Ligroin (LUTZ, *B.* 19, 1434). — Bei der Einw. von Natrium auf die alkoholische Lösung entsteht Tetradecanol-(1) (BOUVEAULT, BLANC, *D. R. P.* 164 294; *C.* 1905 II, 1701).

[ $\beta$ -Chlor-äthyl]-ester  $C_{16}H_{31}O_2Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . F: 34°; Kp<sub>0</sub>: 115° (KRAFFT, *B.* 36, 4341).

[ $\beta$ -Brom-äthyl]-ester  $C_{16}H_{31}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . F: 48°; Kp<sub>0</sub>: 134° (KRAFFT, *B.* 36, 4341).

Dimyristinat des Äthylenglykols, Äthylen-dimyristinat  $C_{30}H_{58}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$ . F: 64°; Kp<sub>0</sub> (bei 20 mm Steighöhe): 208° (KRAFFT, *B.* 36, 4340).

Dimyristinat des  $\gamma$ -Chlor-propylenglykols  $C_{31}H_{59}O_4Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3) \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dischwefelsäureester und Myristinsäure, neben Dimyristin (GRÜN, THEIMER, *B.* 40, 1797). Aus Glycerin- $\alpha$ - $\beta$ -dimyristin beim Erwärmen mit Thionylchlorid (G., TH.). — Sehr weiche Krystalle (aus Alkohol). F: 29°. Löslich in Ligroin, Alkohol, Äther, Chloroform. — Liefert mit Silbernitrit im Wasserstoffstrom Glycerin- $\alpha$ - $\beta$ -dimyristin. Gibt mit Kaliumlaurinat im Kohlendioxidstrom Glycerin- $\alpha$ -laurinat- $\alpha'$ - $\beta$ -dimyristin.

$\alpha$ -Monomyristinat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -monomyristin,  $\alpha$ -Monomyristin  $C_{17}H_{34}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus 2 Tln. Kaliummyristinat und 0,9 Tln.  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol in einer Kohlendioxid-Atmosphäre bei 180° (KRAFFT, *B.* 36, 4342). — F: ca. 68°.

$\alpha$ -Laurinat- $\alpha'$ -myristinat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -laurin- $\alpha'$ -myristin,  $\alpha$ -Laurin- $\alpha'$ -myristin,  $\alpha$ -Lauro- $\alpha'$ -myristin  $C_{29}H_{56}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Propylenglykol- $\alpha$ -monolaurinat und Kaliummyristinat in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei 140° (GRÜN, v. SKOPNIK, *B.* 42, 3756). — Krystalle (aus sehr verdünnter Ligroin-Äther-Lösung unter 0°). Schmilzt bei 40–42°, nach dem Erstarren bei 34–35°. Leicht löslich in allen Fettlösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit Stearinsäurechlorid Glycerin- $\alpha$ -laurinat- $\alpha'$ -myristinat- $\beta$ -stearin.

$\alpha$ - $\beta$ -Dilaurinat- $\alpha'$ -myristinat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ - $\beta$ -dilaurin- $\alpha'$ -myristin,  $\alpha$ - $\beta$ -Dilaurin- $\alpha'$ -myristin,  $\alpha'$ -Myristo- $\alpha$ - $\beta$ -dilaurin  $C_{41}H_{78}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dilaurinat und Kaliummyristinat im Kohlendioxidstrom bei 150° (GRÜN, THEIMER, *B.* 40, 1799). — Körner (aus Äther oder Ligroin) oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 41°, nach dem Erstarren bei 36,5°.

$\alpha$ - $\alpha'$ -Dilaurinat- $\beta$ -myristinat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ - $\alpha'$ -dilaurin- $\beta$ -myristin,  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dilaurin- $\beta$ -myristin,  $\beta$ -Myristo- $\alpha$ - $\alpha'$ -dilaurin  $C_{41}H_{78}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dilaurin und dem doppelten Überschuß von Myristinsäurechlorid in zwei durch den Schmelzpunkt verschiedenen Formen (GRÜN, SCHACHT, *B.* 40, 1788).

Labile Form: Tafeln oder Schuppen. F: 32°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform-Alkohol und Äther-Alkohol; wird durch Einimpfen von Spuren der stabilen Form in die alkoholisch-ätherische Lösung zu dieser umgewandelt.

Stabile Form: Mikrokristallines Pulver. F: 39,5°. In allen Lösungsmitteln weniger löslich als die labile Form; läßt sich zu letzterer nicht umwandeln.

$\alpha$ - $\beta$ -Dimyristinat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ - $\beta$ -dimyristin,  $\alpha$ - $\beta$ -Dimyristin  $C_{31}H_{58}O_5 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dimyristinat und Silbernitrit im Wasserstoffstrom (GRÜN, THEIMER, *B.* 40, 1797). — Krystalle. Schmilzt bei 64,5° (ebenso nach dem Erstarren); nach mehreren Monaten bei 62,5° (kurz nach dem Erstarren bei 50°, nach 24 Stunden bei 60°).

$\alpha$ - $\alpha'$ -Dimyristinat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ - $\alpha'$ -dimyristin,  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dimyristin  $C_{31}H_{58}O_5 = (CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2CH \cdot OH$ . *B.* Aus 1,3-Dichlorpropanol-(2) und Kaliummyristinat bei 150° (GRÜN, THEIMER, *B.* 40, 1797). In geringer Menge aus Glycerin- $\alpha$ - $\alpha'$ -dischwefelsäureester und Myristinsäure, neben einem Additionsprodukt aus Dimyristin und Myristinsäure (s. S. 367) als Hauptprodukt (G., SCHACHT, *B.* 40, 1785). — Krystalle. Das aus Dichlorpropanol erhaltene Präparat schmilzt bei 55° und 61°, nach dem Erstarren nur bei 61°, nach mehreren Monaten bei 59°; das aus Glycerindisulfat erhaltene Präparat schmilzt, aus Alkohol oder Äther krystallisiert, bei 63°, aus Amylalkohol krystallisiert bei 65°, nach längerem Liegen bei 62,5°. Nur in Ligroin schwer löslich, sonst leicht löslich. Gibt mit Laurinsäurechlorid Glycerin- $\beta$ -laurinat- $\alpha$ - $\alpha'$ -di-myristinat.

Additionsverbindung von  $\alpha,\alpha'$ -Dimyristin und Myristinsäure  $C_{55}H_{116}O_8 = C_{31}H_{60}O_5 + 2C_{14}H_{28}O_2$ . *B.* Neben  $\alpha,\alpha'$ -Dimyristin bei der Einw. von Glycerin-dischwefelsäure-ester auf Myristinsäure (GRÜN, SCHACHT, *B.* 40, 1786). — Kryställchen. Schmilzt, aus Alkohol oder Äther krystallisiert, bei 53,5°, aus Amylalkohol krystallisiert, bei 55°. Viel leichter löslich als  $\alpha,\alpha'$ -Dimyristin; beim Umkrystallisieren sehr beständig.

Glycerin-dimyristin  $C_{31}H_{60}O_5$  (wahrscheinlich identisch mit Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -dimyristin). *B.* Bei der Darstellung von  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dimyristinat aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dischwefelsäure-ester und Myristinsäure als Nebenprodukt (GRÜN, THEIMER, *B.* 40, 1800). — Zu Drusen vereinigte Nadelchen. Schmilzt bei 65° (nach dem Erstarren bei 64,5°), nach mehreren Monaten bei 62,5° (nach dem Erstarren bei 60°).

$\beta$ -Acetat- $\alpha,\alpha'$ -dimyristinat des Glycerins, Glycerin- $\beta$ -acetin- $\alpha,\alpha'$ -dimyristin,  $\beta$ -Acetin- $\alpha,\alpha'$ -dimyristin,  $\beta$ -Aceto- $\alpha,\alpha'$ -dimyristin  $C_{33}H_{62}O_6 = (CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim 4-stündigen Erhitzen von  $\alpha,\alpha'$ -Dimyristin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GRÜN, SCHACHT, *B.* 40, 1786). — Scheidet sich aus Äther zum Teil in Nadeln vom Schmelzpunkt 41,5°, zum Teil in kugeligen Aggregaten vom Schmelzpunkt 46,5° aus; nach mehreren Monaten schmelzen auch die Nadeln bei 46,5°.

$\alpha$ -Laurinat- $\alpha,\beta$ -dimyristinat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -laurin- $\alpha,\beta$ -dimyristin,  $\alpha$ -Laurin- $\alpha,\beta$ -dimyristin,  $\alpha$ -Lauro- $\alpha,\beta$ -dimyristin  $C_{43}H_{82}O_6 = (CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha,\alpha'$ -Dilaurin und dem doppelten Überschuß Myristinsäurechlorid, neben  $\alpha,\alpha'$ -Dilaurin- $\beta$ -myristin (GRÜN, SCHACHT, *B.* 40, 1790). Aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dimyristinat und trockenem Kaliumlaurinat im Kohlendioxidstrom bei 175–180° (G., THEIMER, *B.* 40, 1798). — Körnchen (aus Äther) oder Nadeln (aus Alkohol). Das Präparat aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dimyristinat schmilzt bei 45° (nach dem Erstarren bei 42,5°), nach mehreren Wochen bei 43,5° (nach dem Erstarren bei 40°). Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in Alkohol.

$\beta$ -Laurinat- $\alpha,\alpha'$ -dimyristinat des Glycerins, Glycerin- $\beta$ -laurin- $\alpha,\alpha'$ -dimyristin,  $\beta$ -Laurin- $\alpha,\alpha'$ -dimyristin,  $\beta$ -Lauro- $\alpha,\alpha'$ -dimyristin  $C_{43}H_{82}O_6 = (CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha,\alpha'$ -Dimyristin und Laurinsäurechlorid (GRÜN, SCHACHT, *B.* 40, 1787). — Mikrokrystalline Körnchen. *F*: 46,5°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Trimyristinat des Glycerins, Glycerintrimyristin, Trimyristin  $C_{45}H_{86}O_6 = (CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$ . *V.* In der Muskatbutter (PLAYFAIR, *A.* 37, 153). Im Otobafett (URICOECHEA, *A.* 91, 369). Im Fett der Früchte von *Myristica surinamensis* (REIMER, WILL, *B.* 18, 2013). Im Bicuhybafett (NÖRDLINGER, *B.* 18, 2622). In den Samen von *Virola venezuelensis* (THOMS, MANNICH, *C.* 1901 II, 189). Im Cochenillefett (LIEBERMANN, *B.* 18, 1982). Siehe auch Vorkommen der Myristinsäure (*S.* 365). — *B.* Aus Glycerin und Myristinsäure durch Erhitzen im luftverdünnten Raum unter Durchleiten eines trocknen Luftstromes (SCHEIJ, *R.* 18, 172, 197). — *Darst.* Gepulverte Muskatnüsse werden mit Äther ausgezogen; man preßt die bei freiwilligem Verdunsten des Auszuges gewonnenen Krystalle ab, wäscht sie mit kaltem Alkohol und krystallisiert aus einem Gemenge von 1 Tl. Alkohol (von 90%) und 3 Tln. Benzol unter Zusatz von Tierkohle um (COMAR, *J.* 1859, 366; MASINO, *A.* 202, 173). Muskatbutter wird in heißem Alkohol gelöst und das beim Erkalten sich ausscheidende Trimyristin aus Alkohol umkrystallisiert (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 298). — Blätter (aus Äther). *F*: 56,5° (SCHEIJ, *R.* 18, 197), 55° (MASINO). Erhitzt man geschmolzenes Trimyristin auf 57–58°, so erstarrt es beim Erkalten porzellanartig und schmilzt dann wieder bei 49°; erhitzt man es jetzt 1/2 Minute lang auf 50°, so wird es wieder fest und krystallinisch und zeigt den ursprünglichen Schmelzpunkt 55° (REIMER, WILL, *B.* 18, 2013). *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8848 (SCHEIJ). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform (LUTZ, *B.* 19, 1433). *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,44285 (SCHEIJ). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 6650,5 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 376), 6601,895 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 11, 227).

Myristinat des Acetylcarbinols, Acetolmyristinat  $C_{17}H_{32}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . *Darst.* Man versetzt die ätherische Lösung der Myristinsäure nacheinander mit der berechneten Menge Natrium und der äquimolekularen Menge Monochloraceton, destilliert den Äther ab, erhitzt die Masse 4 Stunden im Ölbad auf 120–130° und zersetzt sie mit Wasser und Äther (LOCQUIN, *C. r.* 138, 1275). — *F*: 42°. *Kp*<sub>25</sub>: 224–226°.

Myristinsäureanhydrid  $C_{28}H_{54}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Myristinsäurechlorid mit myristinsäurem Natrium unter Luftabschluß auf 100° (KRAFFT, ROSINY, *B.* 33, 3577). — Krystallmasse. *F*: 51°. *Kp*<sub>0</sub>: 198° (K., R.). — Liefert mit Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -distearin Glycerin- $\beta$ -myristin- $\alpha,\alpha'$ -distearin (stabile und labile Form) (GRÜN, SCHACHT, *B.* 40, 1784).

**Tetradecanoylchlorid, Myristinsäurechlorid**  $C_{14}H_{27}OCl = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot COCl$ . *B.* Aus Myristinsäure mit Phosphortrichlorid auf dem Wasserbade (BLAU, *M.* 26, 95). — Erstartet im Kältegemisch. *F.*:  $-1^\circ$  (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1379).  $Kp_{15}$ :  $168^\circ$  (K., *B.*). Gibt mit Glycerin- $\alpha$ - $\alpha'$ -dilauren Glycerin- $\alpha$ - $\alpha'$ -dilauren- $\beta$ -myristin (stabile und labile Form), neben Glycerin- $\alpha$ -laurin- $\alpha'$ - $\beta$ -dimyristin (GRÜN, SCHACHT, *B.* 40, 1788). Liefert mit Glycerin- $\alpha$ -laurin- $\alpha'$ -stearin Glycerin- $\alpha$ -laurin- $\beta$ -myristin- $\alpha'$ -stearin (G., v. SKOPNIK, *B.* 42, 3757).

**Tetradecanamid, Myristinsäureamid**  $C_{14}H_{29}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Myristinsäurechlorid durch Eintragen in bei  $0^\circ$  gesättigtes Ammoniak (BLAU, *M.* 26, 96). Aus Myristinsäureäthylester durch Erhitzen mit konz. wäßr. Ammoniak auf  $250^\circ$  (REIMER, WILL, *B.* 18, 2016). Durch Erhitzen von Trimyristin  $C_5H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$  mit alkoholischem Ammoniak auf  $100^\circ$  (MASINO, *A.* 202, 174). Durch Erhitzen von myristinsäurem Ammonium im geschlossenen Rohr auf  $230^\circ$  (R., W.). — Nadeln aus Alkohol (BLAU). *F.*:  $102^\circ$  (M.).  $Kp_{12}$ :  $217^\circ$  (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2840);  $Kp_0$ :  $135-136^\circ$  (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1324). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Äther (M.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2160,6 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 52, 60).

**Myristiminoisobutyläther**  $C_{18}H_{37}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Myristinsäurenitril und Isobutylalkohol (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2840). —  $C_{18}H_{37}ON + HCl$ . *F.*: ca.  $69-70^\circ$ .

**Tetradecannitril, Myristinsäurenitril (Myristonitril)**  $C_{14}H_{27}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CN$ . *Darst.* Aus Myristinsäureamid und Phosphorsäureanhydrid (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730). — *F.*:  $19^\circ$ .  $Kp_{100}$ :  $226,5^\circ$  (K., St.);  $Kp_{15}$ :  $169^\circ$ ;  $Kp_0$ :  $86^\circ$  (K., WEILANDT, *B.* 29, 1324).  $D_4^{20}$ : 0,8281 (flüssig);  $D_2^{25}$ : 0,8241;  $D_4^{20}$ : 0,7724 (K., St.). —  $2C_{14}H_{27}N + HBr$ . *F.*:  $79,5-80,5^\circ$  (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2847).

**Tetradecanamidin, Myristamidin**  $C_{14}H_{30}N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Myristiminoisobutyläther-Hydrochlorid und Ammoniak in Alkohol (E., W., *B.* 26, 2842). —  $C_{14}H_{30}N_2 + HCl$ . *F.*:  $176-177^\circ$ . —  $(C_{14}H_{30}N_2 + HCl)_2 + PtCl_4$ .

**Tetradecanamidoxim, Myristamidoxim**  $C_{14}H_{30}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ . *B.* Aus Myristinsäurenitril, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2844). — *F.*:  $97^\circ$ .

**Myristamidoximschweflige Säure**  $C_{14}H_{30}O_3N_2S = C_{13}H_{27} \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot O \cdot SO_2H$  (?). *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von Myristamidoximi in Benzol (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2844). — Krystallpulver.

**2-Brom-tetradecansäure-(1),  $\alpha$ -Brom-tridecan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Brom-myristinsäure**  $C_{14}H_{27}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Myristinsäure mit (1 Mol.) Brom und rotem Phosphor (HELL, TWERDOMEDOW, *B.* 22, 1746; LE SUEUR, *Soc.* 87, 1902; vgl. KRAFFT, BEDDIES, *B.* 25, 486). — Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). *F.*:  $41,5-42,5^\circ$  (LE S.). Leicht löslich in kaltem Äther, Alkohol, Petroläther, Chloroform (LE S.).

**Tetrabrommyristinsäure**  $C_{14}H_{24}O_2Br_4$ . *B.* Durch Vereinigung von Myristolsäure  $C_{14}H_{24}O_2$  mit Brom (MASINO, *A.* 202, 176). — Wenig beständig. — Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in HBr und  $C_{14}H_{22}O_2Br_2$ .

**Thiomyristinsäure**  $C_{14}H_{28}OS = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO \cdot SH$  (Tetradecanthiolsäure) bzw.  $CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CS \cdot OH$  (Tetradecanthionsäure). *B.* Durch Verseifen des Myristinsäurephenylesters in absolut-alkoholischer Lösung mit Natriumhydrosulfid (AUGER, BILLY, *C. r.* 136, 555). — Nadeln (aus Äther). *F.*: gegen  $25^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Geruch unangenehm.

**2. 6-Methylsäure-tridecan-, Tridecan- $\zeta$ -carbonsäure,  $n$ -Amyl- $n$ -heptylessigsäure, „Dionanthsäure“**  $C_{14}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht neben Capronsäure und Önanthensäure beim Behandeln von  $n$ -Amyl- $n$ -heptyl-acetaldehyd („Dionanthaldehyd“)  $C_{14}H_{28}O$  mit Wasser und Silberoxyd (W. H. PERKIN jun., *Soc.* 43, 74); wird von den mitentstandenen Säuren durch Fraktionieren getrennt. — Wird bei  $-10^\circ$  nicht fest.  $Kp$ :  $300-310^\circ$ .

**3. 2,2-Dimethyl-dodecansäure-(1),  $\beta$ -Methyl-dodecan- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-laurinsäure**  $C_{14}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw.

von Natriumnitrit auf ihr Amid in konz. Schwefelsäure bei  $0^\circ$  (HALLER, BAUER, *C. r.* 149, 7). — Krystallmasse. F:  $27^\circ$ . Kp<sub>12</sub>:  $184^\circ$ .

**Amid,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-laurinsäureamid**  $C_{14}H_{29}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch 6—8-stündiges Erhitzen von Dimethylundecyl-phenylketon mit der berechneten Menge Natriumamid in siedendem Benzol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (HALLER, BAUER, *C. r.* 149, 7). — Blättchen (aus Benzol). F:  $95-96^\circ$ .

**4 Carbonsäure**  $C_{14}H_{28}O_2$ . F. Im indischen Geraniumöl als Ester (FLATAU, LABBÉ, *C. r.* 126, 1876). Kommt in reinem indischen Geraniumöl nicht vor (SCHIMMEL & Co., *C.* 1898 II, 985). — F:  $28,2^\circ$ . —  $Cu(C_{14}H_{27}O_2)_2 + H_2O$ . Grünblaues Pulver. F:  $74-75^\circ$ . Verliert beim Erhitzen Wasser und wird violett (F., L.). —  $AgC_{14}H_{27}O_2$ . Weißgelber Niederschlag. F:  $191-192^\circ$ . Unlöslich in heißem Wasser (F., L.). —  $Ca(C_{14}H_{27}O_2)_2$ . Weißes Pulver (F., L.). —  $Ba(C_{14}H_{27}O_2)_2$ . Weißes Pulver (F., L.).

**5 Carbonsäure**  $C_{14}H_{28}O_2$ , „ $\beta$ -Dionanthsäure“ (nach GUERBET, *C. r.* 134, 469:  $CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ ). B. Beim Erhitzen von n-Heptylalkohol mit Natrium (G., *C. r.* 132, 209). — F:  $4^\circ$ . Kp<sub>13</sub>:  $190-191^\circ$ . D<sub>15</sub>: 0,8860. — Wird durch Chromsäure zu Kohlensäure, Caprylsäure, Önanthsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Essigsäure oxydiert (G., *C. r.* 134, 469).

## 15. Carbonsäuren $C_{15}H_{30}O_2$ .

**1. Pentadecansäure, Tetradecan- $\alpha$ -carbonsäure ( $\alpha$ -Pentadecylsäure)**  $C_{15}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Pentadecanol-(1) mit Kalikalk auf  $250^\circ$  (PANIC, *M.* 15, 14). Durch Oxydation von Pentadecanal mit Kaliumpermanganat-Lösung (LE SUEUR, *Soc.* 87, 1898). Durch Oxydation von Methyl-pentadecyl-keton  $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot CH_3$  mit Chromsäuregemisch, neben Essigsäure (KRAFFT, *B.* 12, 1671). — Platten (aus verdünntem Aceton) (LE S.). F:  $51^\circ$  (K.),  $53^\circ$  (LE S.). Kp<sub>100</sub>:  $257^\circ$  (K.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Petroläther (LE S.). —  $AgC_{15}H_{29}O_2$  (K.; LE S.). —  $Ba(C_{15}H_{29}O_2)_2$  (K.).

**Methylester**  $C_{16}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz der Säure mit Methyljodid (LE SUEUR, *Soc.* 87, 1898). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F:  $18,5^\circ$ .

**Äthylester**  $C_{17}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F:  $14^\circ$ ; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (LE SUEUR, *Soc.* 87, 1899).

**Amid**  $C_{15}H_{31}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Die Säure wird in das Chlorid verwandelt und dieses mit konz. Ammoniak behandelt (LE SUEUR, *Soc.* 87, 1899). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $102,5^\circ$ . Unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Äther, leicht in siedendem Alkohol.

**2-Brom-pentadecansäure-(1),  $\alpha$ -Brom-tetradecan- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_{15}H_{29}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Pentadecansäure mit Brom und amorphem Phosphor (LE SUEUR, *Soc.* 87, 1899). — Platten (aus verdünntem Eisessig). F:  $42,5^\circ$ . Leicht löslich in Äther, Chloroform, Alkohol, Petroläther.

**2. Carbonsäure**  $C_{15}H_{30}O_2$  aus Hefefett. B. Durch Verseifung von Hefefett (HINSBERG, ROOS, *H.* 38, 4). — Farblose glänzende Blättchen. F:  $56^\circ$ . Löslich in Alkohol, Äther; schwer löslich in Essigsäure und Petroläther; unlöslich in Wasser. — Calciumsalz und Bariumsalz sind unlöslich.

**3. Lactarsäure**  $C_{15}H_{30}O_2$ . V. Im Schwamme *Agaricus integer*, neben viel Mannit (THÖRNER, *B.* 12, 1636). Im Schwamme *Lactarius piperatus* (CHUIT, *Bl.* [3] 2, 153). — Darst. Man kocht den getrockneten Schwamm wiederholt mit Alkohol aus. — Kleine Nadeln. F:  $69,5-70^\circ$  (TH.). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, kochendem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (TH.). —  $NaC_{15}H_{29}O_2$ . Scheidet sich aus verdünnten alkoholischen Lösungen in Blättchen aus, die sich gegen  $250^\circ$  zersetzen (CH.). —  $KC_{15}H_{29}O_2 + C_{15}H_{30}O_2$ . Seideglänzende Blättchen. Schmilzt gegen  $110^\circ$  (CH.). —  $KC_{15}H_{29}O_2$ . Blättchen. Zersetzt sich gegen  $245^\circ$ , ohne zu schmelzen (CH.). —  $Ba(C_{15}H_{29}O_2)_2$ . Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (CH.). — Das (saure) Bleisalz krystallisiert aus Alkohol in dünnen Blättchen, die bei  $114^\circ$  schmelzen (CH.).

**Methylester**  $C_{16}H_{32}O_2 = C_{14}H_{28} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Große Blätter (aus Alkohol). F:  $38^\circ$  (CHUIT, *Bl.* [3] 2, 156).

**Äthylester**  $C_{17}H_{34}O_2 = C_{14}H_{28} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Blättchen. F:  $35,5^\circ$  (CHUIT, *Bl.* [3] 2, 157).

**Amid**  $C_{15}H_{31}ON = C_{14}H_{29} \cdot CO \cdot NH_2$ . Kleine Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (CHUIT, *Bl.* [3] 2, 157). Schwer löslich in Äther.

4. **Isocetinsäure**  $C_{15}H_{31}O_2$ . V. An Glycerin gebunden im Öle der Samen von *Jatropha Curcas* (BOUIS, *C. r.* 20, 923; *J.* 1854, 462). — Blättchen. F: 55°.

**Äthylester**  $C_{17}H_{34}O_2 = C_{14}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . F: 21° (BOUIS, *C. r.* 20, 923; *J.* 1854, 463).

5. **Carbonsäure**  $C_{15}H_{30}O_2$  aus einer Oxyssäure  $C_{15}H_{30}O_3$  des Angelicaöls.

„Brompentadecylsäure“  $C_{15}H_{29}O_2Br$ . B. Bei 15-stdg. Erhitzen von 1 Tl. „Oxy-pentadecylsäure“  $C_{15}H_{30}O_3$  aus Angelicaöl mit 5 Tln. rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 1815). — Schuppen (aus Ligroin). F: 65°.

„Jodpentadecylsäure“  $C_{15}H_{29}O_2I$ . B. Beim Schütteln von „Oxy-pentadecylsäure“ aus Angelicaöl mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure (von 40%) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 1815). — Schuppen (aus Alkohol). F: 78–79°.

6. **Carbonsäure**  $C_{15}H_{30}O_2$  aus einer vom Convolvulin herstammenden Oxy-säure  $C_{15}H_{30}O_3$ . B. Beim Erhitzen der „Oxy-pentadecylsäure“ aus Convolvulin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 200° (TAVERNE, *R.* 13, 209). — F: ca. 48°.  $Kp_{14}$ : 206°. —  $AgC_{15}H_{29}O_2$ .

7. **Carbonsäure**  $C_{15}H_{30}O_2$  unbekannter Konstitution. B. Bei 2–3-stdg. Kochen einer Lösung von 5 g Coccerylalkohol  $C_{30}H_{62}O_2$  in 75 g Eisessig mit der Lösung von 5 g Chromsäure in wenig Wasser und 10 g Eisessig (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 962). Bei der Oxydation von Coccerinsäure  $C_{31}H_{62}O_3$  mit Chromsäure und Eisessig (L., B.). Man fällt die Lösung mit dem 10-fachen Vol. Wasser, kocht den gewaschenen Niederschlag mit Kalilauge und fällt die erkaltete, filtrierte Lösung durch Salzsäure. Der Niederschlag wird in verdünntem Ammoniak gelöst, mit Chlorcalcium gefällt, das Calciumsalz mit Ligroin gewaschen und durch Salzsäure zerlegt. Die freie Säure krystallisiert man aus Eisessig um und entfernt die ersten Anschüsse. — F: 59–60°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwerer in Ligroin. —  $Ca(C_{15}H_{29}O_2)_2$ . Schleimiger Niederschlag, der beim Aufkochen kornig wird. —  $Ba(C_{15}H_{29}O_2)_2$ . Dem Calciumsalz ähnlich.

**Methylester**  $C_{16}H_{32}O_2 = C_{14}H_{29} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . F: 66–68° (L., B., *B.* 20, 965).

## 16. Carbonsäuren $C_{16}H_{32}O_2$ .

1. **Hexadecansäure, Pentadecan- $\alpha$ -carbonsäure, Palmitinsäure**  $C_{16}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2H$ . V. Freie Palmitinsäure wurde gefunden: in einem Kornfuselöl (HILGER, *C.* 1894 I, 981), im Kalmusöl (neben veresterter Palmitinsäure) (THOMS, BECKSTROEM, *B.* 35, 3188), in der Rinde von *Prunus serotina* (POWER, MOORE, *Soc.* 95, 248), im Sellerieöl (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 30, 494), im französischen Petersilienöl (THOMS, *B.* 36, 3452), im ätherischen Möhrenöl (RICHTER, *Ar.* 247, 394), im Jalapenharz (POWER, ROGERSON, *C.* 1909 II, 984), in den Wurzeln von *Morinda langiflora* (BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* 91, 1911), im ätherischen Öl der Eberwurzel (*Carlina acaulis*) (SEMMLER, *B.* 39, 727), im Leichenwachs (EBERT, *B.* 8, 775; TARUGI, *G.* 34 II, 469). Palmitinsäurecetylesther findet sich im Walrat (HEINTZ, *A.* 84, 306; 92, 291; *Ann. d. Phys.* 92, 431), Palmitinsäuremyricylester im Bienenwachs (BRODIE, *A.* 71, 151; NAFZGER, *A.* 224, 251). In veresterter Form findet sich Palmitinsäure ferner im Kalmusöl (neben freier Palmitinsäure) (THOMS, BECKSTROEM, *B.* 35, 3189), in frisch destilliertem Heerabol-Myrrhenöl (LEWINSOHN, *Ar.* 244, 434), in den Blättern von *Morinda langiflora* (BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* 91, 1917). An Glycerin gebunden findet sich die Palmitinsäure allgemein verbreitet in den Fetten des Pflanzen- und Tierreiches (meist neben Glyceriden der Stearinsäure und Ölsäure), so im Palmöl (FRÉMY, *A.* 36, 44; STENHOUSE, *A.* 36, 51), im Cocosnußöl (OUDEMANS, *J. pr.* [1] 81, 375), im Leinöl (FAHRION, *Z. Ang.* 16, 1193), im chinesischen Talg (von *Stillingia sebifera*) (BORCK, *J. pr.* [1] 49, 395; *J.* 1850, 404; MASKELYNE, *J. pr.* [1] 65, 287; *J.* 1855, 519), im japanischen Wachs (STRAMER, *A.* 43, 339), im Myrtelwachs (von *Myrica cerifera*) (neben freier Palmitinsäure) (CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 217), in *Micromeria Chamissonii* Greene (POWER, SALWAY, *Am. Soc.* 30, 257), im Tabaksamenöl (AMPOLA, SCURTI, *G.* 34 II, 315), in den Kaffeebohnen (ROCHLEDER, *A.* 50, 230), im Hammeltalg, Rindstalg, in der Butter (HEINTZ, *J. pr.* [1] 66, 18), im Menschenfett (HEINTZ, *Ann. d. Physik.* 84, 251), im Dorschleberöl (BULL, *B.* 39, 3572).

B. Beim Erhitzen von Cetylalkohol mit Kalikalk auf 275–280° (DUMAS, STAS, *A.* 35, 189; HEINTZ, *A.* 84, 306; 92, 299; vgl. auch KRAFFT, *B.* 17, 1629). Bei der Oxydation von Cetylalkohol mit Chromsäure (CLAUS, v. DREDE, *J. pr.* [2] 43, 149). Beim Schmelzen von Ölsäure oder Elaidinsäure mit Ätzkali, neben Essigsäure (VARRENTAUFF, *A.* 35, 210). Bei der trocknen Destillation von Walrat, neben Ceten (SMITH, *A.* 42, 248; vgl. KRAFFT, *B.* 16, 3023). Bei der Oxydation von Octadecanon-(2) mit Chromsäuremischung, neben Essigsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1707).

**Darst.** Man verseift 3 Tle. japanisches Wachs mit einer Lauge aus 1 Tl. KOH und 1 Tl. Wasser, fällt mit warmer Salzsäure, destilliert die gefällte Säure im Vakuum und krystallisiert das Destillat aus dem 3-fachen Gewichte Weingeist (von 70–75%) um (KRAFFT, *B.* 21, 2265). Auch das Myrtelwachs eignet sich gut zur Darstellung, da es außer Palmitinsäure nur wenig Laurinsäure enthält (CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 218). Man kocht eine Lösung von 10 Tln. gereinigtem Walrat in 30 Tln. Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von 4,5 Tln. Ätzkali längere Zeit, fällt mit Bariumchlorid, kocht heiß und preßt den Niederschlag warm aus; er wird mit Alkohol gewaschen und durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zerlegt (HEINTZ, *Ann. d. Physik* 92, 431).

**Reinigung.** Ist der rohen, aus Fetten gewonnenen Palmitinsäure nur wenig Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt (Stearinsäure u. a.) beigemengt, so genügt es, sie aus Alkohol umzukrystallisieren. Im anderen Falle bereitet man eine kaltgesättigte, alkoholische Lösung der Palmitinsäure und fällt 2–3 mal mit einer etwa  $\frac{1}{30}$  der Palmitinsäure betragenden Menge von in Wasser gelöstem Magnesiumacetat; das Filtrat gibt beim Verdünnen Palmitinsäure, die noch aus Weingeist umkrystallisiert wird (HEINTZ, *J. pr.* [1] 66, 6; vgl. KREIS, HAFNER, *B.* 36, 2769). Trennung von Stearinsäure mittels fraktionierter Fällung durch Alkohol in Acetonlösung: CHARITSCHKOW, *C.* 1905 II, 118.

**Krystallschuppen.** F: 62° (HEINTZ, *J. pr.* [1] 66, 8), 62,5° (PARTHEIL, FÉRIÉ, *Ar.* 241, 554), 62,6° (SCHEIJ, *R.* 18, 187), 62,618° (DE VISSER, *R.* 17, 185). Erhöhung des Schmelzpunktes durch Druck: HEYDWEILLER, *Ann. d. Physik* [N. F.] 64, 729. Schmelzpunkte der binären Gemische von Palmitinsäure mit Stearinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure: HEINTZ, *J. pr.* [1] 66, 12, 13, 14. Schmelzpunkte der binären und ternären Gemische von Palmitinsäure mit Stearinsäure und mit Ölsäure: CARLINFANTI, LEVI-MALVANO, *G.* 39 II, 353, 375. — Läßt sich zum größten Teil unzersetzt überdestillieren (FRÉMY, *A.* 36, 45). Der Siedepunkt der Palmitinsäure liegt bei gewöhnlichem Druck zwischen 339° und 356° (CARNELLE, WILLIAMS, *B.* 12, 1360);  $Kp_{100}$ : 271,5° (korr.) (KRAFFT, *B.* 16, 1721);  $Kp_{20}$ : 219° (PARTHEIL, FÉRIÉ, *Ar.* 241, 554);  $Kp_{15}$ : 215° (korr.) (K., *B.* 16, 1721). Verhalten bei der Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes: KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1324; KREIS, HAFNER, *B.* 36, 2769; CALDWELL, HURTLEY, *Soc.* 95, 855; HANSEN, *B.* 42, 213. —  $D_4^{20}$ : 0,8527 (flüssig) (K., *B.* 15, 1724);  $D_4^{25}$ : 0,8465 (SCHEIJ, *R.* 18, 188). 100 Tle. absoluter Alkohol lösen bei 19,5° 9,32 Tle. Säure (CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 219). 100 ccm der Lösung in Alkohol (D: 0,8183) enthalten bei 0° 1,13 g (HEHNER, MITCHELL, *Am. Soc.* 19, 40). Wärmetönung beim Lösen von Palmitinsäure in organischen Flüssigkeiten: TIMOFEEJEW, *C.* 1905 II, 436. Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* 83, 1428. —  $n_D^{25}$ : 1,42719;  $n_D^{25}$ : 1,43458 (EIJKMAN, *R.* 12, 165).  $n_D^{20}$ : 1,4284 (PARTHEIL, FÉRIÉ, *Ar.* 241, 554);  $n_D^{20}$ : 1,42693 (SCHEIJ, *R.* 18, 188). Molekular-Refraktion: EIJKMAN. — Schmelzwärme, spezifische Wärme: BRUNER, *B.* 27, 2106. Molekulare Verbrennungswärme: 2398,4 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 107; vgl. St., *J. pr.* [2] 31, 299), 2371,789 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 11, 223).

Bei der Elektrolyse der schwach sauren verdünnten alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes entsteht hauptsächlich Triakontan neben geringen Mengen eines Palmitinsäureesters (PETERSEN, *Z. El. Ch.* 12, 144). Bei der Oxydation von Palmitinsäure durch alkalische Permanganatlösung entstehen: Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Säuren  $C_6H_{10}O_3$  (?) und  $C_{16}H_{32}O_4$  (Dioxypalmitinsäure?), und zwar resultieren bei Anwendung von konz. Permanganatlösung Säuren von niedrigerem, von verdünnter Permanganatlösung Säuren von höherem Kohlenstoffgehalte (GRÖGER, *M.* 8, 490, 497). Palmitinsäure wird von konz. Schwefelsäure bei 160–180° zersetzt unter Verkohlung und Bildung von Kohlenoxyd und von schwefliger Säure (BISTRZYCKI, v. SIEMIENIADZKI, *B.* 39, 64). Liefert bei Einw. von Phosphorsäureanhydrid bei 200–210° Palmiton  $C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot C_{15}H_{31}$  (KIPPING, *Soc.* 57, 985). — Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung von Palmitinsäure tritt eine geringe Veresterung ein (EMERSON, DUMAS, *Am. Soc.* 31, 949). Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* 93, 216. Bei der Destillation von Bariumpalmitat mit Bariumacetat im Vakuum entsteht Heptadecanon-(2)  $C_{15}H_{31}\cdot CO\cdot CH_3$  (KRAFFT, *B.* 12, 1671).

**Quantitative Bestimmung der Palmitinsäure.** Man fällt die Säure aus ihren Salzen durch Salzsäure, wäscht sie mit Wasser, löst in wenig kochendem absolutem Alkohol, verdunstet die Lösung und wägt den über Schwefelsäure getrockneten Rückstand (CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 223). Zur titrimetischen Bestimmung vgl.: R. COHN, *B.* 36, 3783; *C.* 1906 I, 788; vgl. dagegen SCHWARZ, *C.* 1905 II, 1133; HOLDE, SCHW., *B.* 40, 88.

**Salze.** Die palmitinsäuren Alkalien (Seifen) lösen sich in Alkohol und in kleinen Mengen Wasser unzersetzt. Durch viel Wasser werden sie in freies Alkali und niederfallendes saures Salz zersetzt.

$NH_4C_{15}H_{31}O_2 + C_{15}H_{32}O_2$ . Unlöslich in kaltem Wasser (FRÉMY, *A.* 36, 46). —  $LiC_{15}H_{31}O_2$ . Weiße Krystallschuppen. 100 ccm Wasser von 18° lösen 0,0114 g, 100 ccm Wasser von 25° 0,0174 g, 100 ccm Alkohol (D: 0,797) von 18° 0,0798 g, 100 ccm Alkohol von 25° 0,0952 g

(PARTHEIL, FÉRIÉ, *Ar.* **241**, 554). —  $NaC_{16}H_{31}O_2 + C_{16}H_{32}O_2$ . Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol (CHEVREUL; vgl. KRAFFT, STERN, *B.* **27**, 1751; KRAFFT, WIGLOW, *B.* **28**, 2568). —  $NaC_{16}H_{31}O_2$ . Blättrige Krystalle (aus Alkohol) (HEINTZ, *A.* **88**, 298; MASKELYNE, *J. pr.* [1] **65**, 292). F: ca. 270° (KRAFFT, *B.* **32**, 1598). Ebullioskopisches Verhalten: SMITS, *Ph. Ch.* **45**, 608. Krystallisationsbedingungen: KRAFFT, *B.* **32**, 1598. Hydrolytische Spaltung: KRAFFT, STERN, *B.* **27**, 1751, 1760; K., WIGLOW, *B.* **28**, 2568; R. COHN, *B.* **38**, 3781; C. 1906 I, 788; *B.* **40**, 1307; HOLDE, SCHWARZ, *B.* **40**, 88. —  $KC_{16}H_{31}O_2 + C_{16}H_{32}O_2$ . Krystalle (SCHWARZ, *A.* **60**, 72). —  $KC_{16}H_{31}O_2$ . Weiße Schuppen, in Alkohol löslich (DUMAS, STAS, *A.* **35**, 142). —  $Cu(C_{16}H_{31}O_2)_2$ . Hellgrünlichblaue mikroskopische Blättchen (HEINTZ, *A.* **88**, 299; MASKELYNE, *J. pr.* [1] **65**, 293). In Äther und Chloroform etwas löslich (TAVERNE, *C.* **1897** II, 48). —  $AgC_{16}H_{31}O_2$ . Blättchen (KRAFFT, *B.* **21**, 2266; vgl. MASKELYNE, *J. pr.* [1] **65**, 293). —  $Mg(C_{16}H_{31}O_2)_2$ . Krystallinischer Niederschlag (HEINTZ, *A.* **88**, 298). F: 120° (H.). 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 20° 0,4869 Tle. Salz (CHITTENDEN, SMITH, *Am. J.* **6**, 221). —  $Ca(C_{16}H_{31}O_2)_2$ . 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 20° 0,0103 Tle. Salz (CH., SM., *Am. J.* **6**, 221). —  $Ba(C_{16}H_{31}O_2)_2$ . Glänzendes Krystallpulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen (HEINTZ, *A.* **88**, 298). 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 20° 0,0035 Tle. Salz und bei Siedehitze 0,0128 Tle. (CH., SM., *Am. J.* **6**, 221). —  $Pb(C_{16}H_{31}O_2)_2$ . Niederschlag (HEINTZ, *A.* **88**, 299; MASKELYNE, *J. pr.* [1] **65**, 293). F: 112° (BORCK, *J.* **1850**, 404), 110–120° (H.). Von dem amorphen Salz lösen 100 Tle. absoluter Alkohol bei 19° 0,0027 Tle. und vom frisch gefällten krystallinischen Salz bei 21° 0,0157 Tle. (CH., SM., *Am. J.* **6**, 222). 50 ccm der Lösung in Äther enthalten 0,0092 g Salz (LIDOW, *Åk.* **24**, 525; *B.* **26** Ref., 97). —  $Pb(C_{16}H_{31}O_2)_4$ . *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Bleitetraacetat mit 4 Mol.-Gew. Palmitinsäure im Vakuum auf dem Wasserbade (COLSON, *C. r.* **136**, 1665; *Bl.* [3] **31**, 425). F: 88–91°.

**Methylester der Palmitinsäure**  $C_{17}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Palmitinsäure mit Methylalkohol auf 200–250° (BERTHELOT, *C. r.* **37**, 857; *J.* **1853**, 502). Durch Erwärmen von Cocosfett mit 2% Chlorwasserstoff enthaltendem Methylalkohol neben anderen Produkten (HALLER, YOUSSEFIAN, *C. r.* **143**, 805). — Krystalle (aus Alkohol bei –15°). F: 29,5° (BULL, *B.* **39**, 3573), 30,5° (FANTO, STRITAR, *A.* **351**, 335 Anm.). Kp<sub>15</sub>: 196° (H., Y.).

**Äthylester**  $C_{18}H_{36}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Säure durch Erhitzen in 3%iger alkoholischer Salzsäure (HOLZMANN, *Ar.* **236**, 440; vgl. CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] **64**, 422). — Lange flache Nadeln. F: 24,2° (HEINTZ, *J. pr.* [1] **66**, 37), 24° (H., C., D.). Kp<sub>10</sub>: 184,5–185,5° (H.); Kp<sub>0</sub> (bei 25 mm Steighöhe): 122°; Kp<sub>0</sub> (bei 65 mm Steighöhe): 138° (KRAFFT, *B.* **36**, 4340). — Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* **149**, 236.

[β-Chlor-äthyl]-ester  $C_{18}H_{35}O_2Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . *B.* Durch 12 bis 15-stdg. Erhitzen von Kaliumpalmitat mit überschüssigem Äthylenchlorid auf 135° (KRAFFT, *B.* **36**, 4340). — F: ca. 44°. Kp<sub>0</sub>: 138°.

[β-Brom-äthyl]-ester  $C_{18}H_{35}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . *B.* Durch ein-tägiges Erhitzen von Kaliumpalmitat mit überschüssigem Äthylbromid auf 120–130° (KRAFFT, *B.* **36**, 4340). — F: 62°. Kp<sub>0</sub>: 144°.

**Ester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{21}H_{42}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . *B.* Man erhitzt ein Gemisch von Palmitinsäure und aktivem Amylalkohol zum Sieden, entfernt nach einiger Zeit das gebildete Wasser und wiederholt diese Operationen einige Male (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] **15**, 285). — F: 12–13°; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,854; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4487 (G., CH.). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf optisch reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung):  $[\alpha]_D^{20}$ : +1,67°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +1,51° (G., *Bl.* [3] **25**, 549).

**Isoamylester**  $C_{21}H_{42}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von Palmitinsäure und Isoamylalkohol (BERTHELOT, *C. r.* **37**, 857; *J.* **1853**, 503). — Wachsartig. F: 9°.

**n-Heptylester**  $C_{23}H_{46}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Palmitinsäurechlorid und n-Heptylalkohol (PRZEWALSKI, *Åk.* **41**, 464; *C.* **1909** II, 793). — Dickes Öl; erstarrt bei 8–10°.

**n-Dodecylester**  $C_{28}H_{56}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$ . *Darst.* Aus Palmitinsäurechlorid und Dodecylalkohol bei 160–180° (KRAFFT, *B.* **16**, 3019). — Große Blätter (aus Alkohol). F: 41°. Destilliert in hohem Vakuum unzersetzt; zerfällt bei der Destillation an der Luft (oder unter einem Druck von ca. 600 mm) in Palmitinsäure und Dodecylen.

**n-Tetradecylester**  $C_{30}H_{60}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erwärmen von Tetradecylalkohol mit Palmitinsäurechlorid (KRAFFT, *B.* **16**, 3011). — F: 48°.

**n-Pentadecylester**  $C_{31}H_{62}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 5,4 g palmitinsäurem Silber mit 1,8 g Jod (und Porzellanscherben) auf 100–110° (SIMONINI, M. 14, 85). — F: 57°.

**Cetylester**  $C_{32}H_{64}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$ . V. Hauptbestandteil des Walrates (HEINTZ, A. 80, 297); läßt sich daraus durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther isolieren. — B. Aus Palmitinsäurechlorid und Cetylalkohol bei 180° (KRAFFT, B. 16, 3023). — F: 53–54°. Verbrennungswärme für 1 g: 10,153 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 31, 305).

**n-Octadecylester**  $C_{34}H_{68}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{17} \cdot CH_3$ . B. Durch Zusammenschmelzen von Palmitinsäurechlorid mit Octadecylalkohol (KRAFFT, B. 16, 3023). — Krystalle. F: 59°.

**Cerylester**  $C_{42}H_{84}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot C_{26}H_{53}$ . V. Hauptbestandteil des Mohnwachses (HESSE, B. 3, 639). — Krystallpulver. F: 79°.

**Myricylester**  $C_{46}H_{92}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{61}$ . V. Der in Alkohol unlösliche Teil des Bienenwachses (BRODIE, A. 71, 159). — Federförmige Krystalle. F: 72°.

**Geranylester**  $C_{26}H_{48}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . B. 2 Tle. Pyridin und 3 Tle. Geraniol werden allmählich mit 5 Tln. Palmitinsäurechlorid versetzt, worauf man das Gemenge 1¼ Stunde auf 130–140° erhitzt (ERDMANN, B. 31, 357). — Dickflüssiges, fast geruchloses Öl.  $Kp_{12}$ : 260°.

**Dipalmitat des Äthylenglykols, Äthylendipalmitat**  $C_{34}H_{66}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von Kaliumpalmitat mit Äthylchlorid auf 180° (KRAFFT, B. 36, 4340). — F: 72°.  $Kp_0$  (bei 20 mm Steighöhe): 226°.

**Dipalmitat des  $\gamma$ -Chlor-propylenglykols**  $C_{35}H_{67}O_4Cl = C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}) \cdot CH_2 \cdot Cl$ . B. Man führt  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol in den Schwefelsäureester  $C_3H_5Cl(O \cdot SO_3H)_2$  über und läßt auf diesen Palmitinsäure bei 60–70° einwirken (GRÜN, B. 38, 2286). — Krystalle (aus Alkohol). F: 48–50°.

**$\alpha$ -Monopalmitat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -monopalmitin,  $\alpha$ -Monopalmitin**  $C_{16}H_{32}O_4 = C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol und Natriumpalmitat durch 4-stündiges Erhitzen auf ca. 110° (GUTH, Z. B. 44, 88). Aus 2 Tln. Kaliumpalmitat und 0,8 Tln.  $\alpha$ -Monochlorhydrin bei 180° im kohlsäuregefüllten Rohre (KRAFFT, B. 36, 4342). Über die Bildung von Monopalmitin (Gemisch der Isomeren?) beim Erhitzen von Palmitinsäure mit Glycerin vgl.: BERTHELOT, A. ch. [3] 41, 238; CHITTENDEN, SMITH, Am. 6, 225. — Tafeln (aus Methylalkohol) (G.); Krystalle (aus heißem Benzol) (K.). F: 65° (G.), 72° (K.). Im Vakuum unzersetzt destillierbar (K.). — Liefert durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge Dibenzoylmonopalmitin (K.).

**$\alpha,\beta$ -Dipalmitat des Glycerins, Glycerin- $\alpha,\beta$ -di-palmitin,  $\alpha,\beta$ -Dipalmitin**  $C_{36}H_{70}O_6 = C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propylalkohol und Natriumpalmitat (GUTH, Z. B. 44, 89). — Blättchen (aus Ligroin). F: 67°.

**$\alpha,\alpha'$ -Dipalmitat des Glycerins, Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -dipalmitin,  $\alpha,\alpha'$ -Dipalmitin**  $C_{35}H_{68}O_6 = C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$ . B. Aus Dichlorisopropylalkohol  $(CH_2Cl)_2$   $CH \cdot OH$  und Natriumpalmitat (GUTH, Z. B. 44, 88). — Darst. Man löst 1 Tl. Glycerin in 4 Tln. konz. Schwefelsäure, fügt nach 15 Minuten die berechnete Menge Palmitinsäure, gelöst in der 1½-fachen Menge Schwefelsäure, hinzu und erhitzt 3 Stunden auf 70° (GRÜN, B. 38, 2285). Über die Bildung von Dipalmitin (Gemisch der Isomeren?) beim Erhitzen von Palmitinsäure mit Glycerin vgl.: BERTHELOT, A. ch. [3] 41, 240; CHITTENDEN, SMITH, Am. 6, 226. — Nadelbüschel (aus Ligroin, Alkohol oder Chloroform). F: 69° (Gu.), 70° (Gr.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol (Gr.).

**$\alpha$ -Acetat- $\alpha',\beta$ -dipalmitat des Glycerins,  $\alpha$ -Acetin- $\alpha',\beta$ -dipalmitin,  $\alpha$ -Aceto-dipalmitin**  $C_{37}H_{70}O_6 = C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von in Eisessig aufgenommenem  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dipalmitat mit Silberacetat auf 140° im Einschnmelzrohr (GRÜN, B. 38, 2287). — Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 52°; schmilzt bei 67°.

**$\beta$ -Acetat- $\alpha,\alpha'$ -dipalmitat des Glycerins,  $\beta$ -Acetin- $\alpha,\alpha'$ -dipalmitin,  $\beta$ -Aceto-dipalmitin**  $C_{37}H_{70}O_6 = C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$ . B. Durch 3-stdg. Kochen von  $\alpha,\alpha'$ -Dipalmitin mit Essigsäureanhydrid (GRÜN, B. 38, 2286). — Sphärische Krystalle (aus Alkohol). Die krystallisierte Substanz schmilzt unscharf bei 49°, erstarrt bei 29° und schmilzt dann konstant bei 33°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und siedendem Alkohol.

**Tripalmitat des Glycerins, Glycerintripalmitin, Tripalmitin**  $C_{51}H_{98}O_6 = C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$ . V. Im japanischen Wachs (STHAMER, A. 43, 338, 343; KRAFFT, B. 21, 2265) neben freier Palmitinsäure (vgl. LEWKOWITSCH, Chemische Technologie und Analyse der Öle, Fette und Wachse, Bd. II [Braunschweig 1905], S. 335).

Im Palmöl (STENHOUSE, *A.* 36, 54). Im chinesischen Talg (von *Stillingia sebifera*) (BORCK, *J. pr.* [1] 49, 395; MASKELYNE, *J. pr.* [1] 65, 291). Im Myrtelwachs (von *Myrica cerifera*) (SMITH, WADE, *Am. Soc.* 25, 631). Bildet den Hauptbestandteil des festen Anteils des Menschenfettes (PARTHEIL, FÉRIÉ, *Ar.* 241, 569). Siehe ferner S. 370 Vorkommen von Palmitinsäure. — *B.* Durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Palmitinsäure (SCHEIJ, *R.* 18, 199; vgl. CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 230). Durch 8-stündiges Erhitzen von Monopalmitin mit 8–10 Tln. Palmitinsäure auf 250° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 240). Durch Erhitzen von  $\alpha,\alpha'$ -Dipalmitin mit Palmitinsäure unter stark vermindertem Druck auf 200° bis 220° im trocknen Luftstrom (GUTH, *Z. B.* 44, 89). Aus 1.2.3-Tribrom-propan durch Erhitzen mit Natriumpalmitat (GUTH, *Z. B.* 44, 89). Aus 1.2.3-Tribrom-propan durch Erhitzen mit Silberpalmitat und Xylol (PARTHEIL, v. VELSEN, *Ar.* 238, 269). — Nadeln (aus Äther). *F.*: 65,5° (GUTH). Schmilzt, aus Petroläther krystallisiert, bei 65,1°; erhitzt man Tripalmitin einige Zeit auf 70°, so schmilzt es nach dem Erstarren schon bei 45–46°, wird bei weiterer Erhitzung wieder fest und schmilzt dann wieder bei 65,1° (SCHEIJ, *R.* 18, 199). *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8657 (SCHEIJ). 100 Tle. absoluter Alkohol lösen bei 21° 0,0043 Tle. (CHITTENDEN, SMITH). Sehr leicht löslich in Äther (STENHOUSE, *A.* 36, 54). *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,43807 (SCHEIJ), 1,4371 (PARTHEIL, v. VELSEN, *Ar.* 238, 269). — Wird durch Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung zerlegt in Glycerin und Palmitinhydroxamsäure (MORELLI, *R. A. L.* [5] 17 II, 77).

Mannitan-dipalmitat  $C_{38}H_{72}O_7$ , s. Bd. I, S. 539.

Palmitinsäureanhydrid  $C_{32}H_{62}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Natriumpalmitat mit Palmitinsäurechlorid auf 150° (VILLIERS, *B.* 9, 1932). Durch 6-stündiges Erhitzen von Palmitinsäure mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 150° (ALBITZKY, *J.* 31, 103; *C.* 1899 I, 1070). — *F.*: 64° (V.), 55–66° (A.). Ist auch im völligen Vakuum nicht unzersetzt flüchtig (KRAFFT, ROSINY, *B.* 33, 3578).

Hexadecanoylchlorid, Palmitinsäurechlorid  $C_{16}H_{31}OCl = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot COCl$ . *B.* Aus Palmitinsäure und Phosphorpentachlorid (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 139; vgl. VILLIERS, *B.* 9, 1932; KLAGES, *B.* 35, 2260). — *F.*: 12° (Kr., B.). *K*<sub>P17</sub>: 194–195° (KL.); *K*<sub>P18</sub>: 192,5° (geringe Zersetzung) (Kr., B.). — Spaltet bei 250–275° im Kohlendioxidstrom ein Mol.-Gew. HCl ab unter Bildung einer Verbindung  $C_{15}H_{30}O_3$  (s. u.) (BISTRZYCKI, LANDTWING, *B.* 41, 691; 42, 4720). Liefert beim Erhitzen mit Phenol Phenylpalmitat (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1379). Kondensiert sich mit Toluol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid zu Pentadecyl-p-tolyl-keton (Kr., *B.* 21, 2266).

Verbindung  $C_{15}H_{30}O_3$ . *B.* Durch ca. 4-stündiges Erhitzen von Palmitinsäurechlorid auf 250–275° im Kohlendioxidstrom (BISTRZYCKI, LANDTWING, *B.* 42, 4720). — Weiße Blättchen (aus absolutem Alkohol). Erweicht bei 60°, ist bei 72° geschmolzen. Leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in siedendem Aceton, Ligroin, Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Äther, schwer in kaltem Alkohol. Gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 150° eine Verbindung vom Schmelzpunkt 89°.

Hexadecanamid, Palmitinsäureamid  $C_{16}H_{33}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Palmitinsäureäthylester und Ammoniak (CARLET, *J.* 1859, 367). Aus Palmitinsäurechlorid und Ammoniak (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1728, 1730). Aus Palmitinsäureazid und konz. Ammoniak in Äther (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] 64, 435). Durch Erhitzen von Tetradecyl-malonamidsäure  $C_{14}H_{29} \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$  (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 990). — Blättrige Kryställchen (aus Alkohol). *F.*: 106–107° (K., St.), 104–105° (HELL, JORDANOW). *K*<sub>P12</sub>: 235–236° (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2840); *K*<sub>P0</sub>: 152–153° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1324). Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 2472,9 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 52, 60). — Gibt bei der Behandlung mit Natrium in amyalkoholischer Lösung Hexadecylalkohol (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* 25, 346). Bei der Einw. eines großen Überschusses von kalter wäbr. unterchloriger Säure und Natriumhypochlorit entsteht Palmitinsäurechloramid (JEFFREYS, *B.* 30, 899; *Am.* 22, 18). Gleichzeitige Einw. von Brom und Natriummethylat auf die Lösung des Amids in Methylalkohol führt zum Pentadecyl-carbamidsäuremethylester  $C_{15}H_{31} \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (JEFFREYS, *B.* 30, 900). Bei der Einw. von Phosphorsäureanhydrid entsteht Palmitinsäurenitril (K., STAUFFER, *B.* 15, 1730).

Palmitinsäure- $[\alpha$ -oxy- $\beta,\beta,\beta$ -trichlor-äthyl]-amid  $C_{16}H_{33}O_2NCl_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$ . *B.* Aus Chloral und Palmitinsäureamid (SULZBERGER, *D. R. P.* 198715; *C.* 1908 II, 120). — Weißes krystallinisches Pulver. *F.*: 110°.

Palmitinsäurechloramid  $C_{16}H_{32}ONCl = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot NHCl$ . *B.* Bei der Einw. von mit Chlor gesättigter SodaaLösung auf die alkoholische Lösung von Palmitinsäureamid unter Eiskühlung (JEFFREYS, *B.* 30, 899; *Am.* 22, 18). — *F.*: 70–71°. Unlöslich

in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther. — Wird von Natriummethylat in Penta-decylcarbamidsäure-methylester übergeführt.

**Hexadecenyyliminoisobutyläther**, **Palmitiniminoisobutyläther**  $C_{20}H_{41}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Palmitinsäurenitril und Isobutylalkohol bei 24° (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2840). —  $C_{20}H_{41}ON + HCl$ . *F*: 73°.

**Hexadecannitril**, **Palmitinsäurenitril**, **Pentadecylcyanid**  $C_{15}H_{31}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CN$ . *Darst.* Aus Palmitinsäureamid und Phosphorsäureanhydrid (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730). — Sechsseitige Tafeln. *F*: 31° (K., St.), 29° (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 989). *Kp*<sub>100</sub>: 251,5° (K., St.); *Kp*<sub>15</sub>: 196° (K., MOYE, *B.* 22, 812); *Kp*<sub>13</sub>: 193°; *Kp*<sub>0</sub>: 108° (K., WEILANDT, *B.* 29, 1324). *D*<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,8224 (flüssig); *D*<sub>20</sub><sup>15</sup>: 0,8186; *D*<sub>25</sub><sup>15</sup>: 0,7761 (K., St.). — Wird durch Natrium in absolutem Alkohol recht glatt zu Hexadecylamin reduziert (KRAFFT, MOYE, *B.* 22, 812). —  $(C_{16}H_{31}N)_2 + HBr$ . *F*: 84–85° (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2847).

**Hexadecanamidin**, **Hexadecenylamidin**, **Palmitamidin**  $C_{16}H_{34}N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Hexadecenyyliminoisobutyläther und alkoholischem Ammoniak bei 50° (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2843). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). *F*: 85°. *Kp*<sub>13</sub>: 194°. Schwer löslich in Äther. —  $C_{16}H_{34}N_2 + HCl$ . Erweicht bei ca. 136°, wird bei 217° dünnflüssig (unter geringer Zersetzung). —  $(C_{16}H_{34}N_2 + HCl)_2 + PtCl_4$ .

**Palmitinhydroxamsäure** bzw. **Palmitinhydroximsäure**  $C_{16}H_{33}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot C(OH) : N \cdot OH$ . *B.* Durch Behandlung von Tripalmitin mit Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung (MORELLI, R. A. L. [5] 17 II, 77). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 99°. Gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid Rotviolett-färbung.

**Hexadecanamidoxim**, **Hexadecenylamidoxim**, **Palmitamidoxim**  $C_{16}H_{34}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ . *B.* Durch Digerieren von Palmitinsäurenitril mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2844). — *F*: 101,5–102°.

**Palmitamidoximschweflige Säure**  $C_{16}H_{34}O_3N_2S = C_{16}H_{31} \cdot C(NH_2) : N \cdot O \cdot SO_2H$  (?). *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von Palmitamidoxim in Benzol (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2845). — Krystallpulver. Zerfällt schon im Vakuum in seine Komponenten. —  $NH_4C_{16}H_{33}O_3N_2S$ . *B.* Durch Sättigen der trocknen Säure mit Ammoniakgas (E., W.). Krystallpulver. Verliert an der Luft Schwefeldioxyd.

**Palmitinsäurehydrazid**  $C_{16}H_{34}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus Palmitinsäureäthylester und Hydrazinhydrat (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] 64, 422). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 111°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Aceton, schwer in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Die alkoholische Lösung wird in der Wärme durch ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung oxydiert. Wird durch nitrose Dämpfe in Palmitinsäureazid umgewandelt. —  $C_{16}H_{34}ON_2 + HCl$ . Nadelchen (aus Alkohol). *F*: 143° (bei sehr langsamem Erhitzen). Sehr wenig löslich in Wasser.

**Isopropyliden-palmitinsäurehydrazid**  $C_{18}H_{38}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Aus Palmitinsäurehydrazid durch warmes Aceton (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] 64, 426). — Farblose Nadelchen. *F*: 71°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther. Wird leicht durch Wasser zersetzt.

**Symm. Acetyl-palmitoyl-hydrazin**, **symm. Acetyl-palmitinsäurehydrazid**  $C_{18}H_{36}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Palmitinsäurehydrazid durch siedendes Essigsäureanhydrid (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] 64, 427). — Nadelchen (aus Alkohol). *F*: 129°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**Symm. Dipalmitoyl-hydrazin**  $C_{32}H_{64}O_4N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . *B.* Aus Palmitinsäurehydrazid und Jod in viel siedendem Alkohol (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] 64, 428). — Nadelchen (aus Alkohol). *F*: 147°. Leicht löslich in heißem Chloroform, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung erst beim Kochen. Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck (15 mm) auf 215° Dipentadecylfurodiazol  $C_{15}H_{31} \cdot C : N : N : C \cdot C_{15}H_{31}$  (Syst. No. 4488) (STOLLÉ, DELL-

SCHAFT, *J. pr.* [2] 69, 506). Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 170° entsteht Dipentadecylthiodiazol (Syst. No. 4488) (St., D., *J. pr.* [2] 69, 507).

**Palmitinsäureazid**  $C_{16}H_{31}ON_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot N_3$ . *B.* Aus salzsaurem Palmitinsäurehydrazid in wäbr. Emulsion durch Salpetrigsäuregas (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] 64, 430). — Fettige Masse von eigentümlichem Geruch. *F*: 49°. Zersetzt sich gegen 60°. Verpufft in der Flamme. In Äther sehr leicht löslich, in Alkohol leicht löslich, in Wasser

unlöslich. — Gibt mit siedendem Wasser symm. Dipentadecyl-harnstoff. Liefert mit siedendem Alkohol Pentadecyl-carbamidsäureäthylester.

**2-Brom-hexadecansäure-(1),  $\alpha$ -Brom-pentadecan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Brom-palmitinsäure**  $C_{16}H_{31}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus 175 g Palmitinsäure mit 7,1 g Phosphor und 65 com Brom; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (HELL, JORDANOW, B. 24, 938; vgl. KRAFFT, BEDDIES, B. 25, 484; LE SUEUR, Soc. 87, 1895). — Glänzende Schuppen (aus Ligroin). F: 51,5–52° (H., J.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Ligroin (H., J.). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, Soc. 83, 1428.

**Äthylester**  $C_{18}H_{35}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Brom-palmitinsäure (HELL, JORDANOW, B. 24, 939). — Obstartig riechendes Öl.  $Kp_{38}$ : 241,5°;  $Kp_{18}$ : 221,5°.

**2,3-Dibrom-hexadecansäure-(1),  $\alpha,\beta$ -Dibrom-pentadecan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha,\beta$ -Dibrom-palmitinsäure**  $C_{16}H_{30}O_2Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Hexadecen-(2)-säure-(1)  $CH_3 \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH:CH \cdot CO_2H$  und Brom in Chloroformlösung im Licht (PONZIO, C. 1905 I, 804; G. 35 II, 134). — Prismen (aus Petroläther). F: 66°. Schwer löslich in kaltem Petroläther, löslich in den anderen organischen Solvenzien in der Kälte.

**2-Jod-hexadecansäure,  $\alpha$ -Jod-pentadecan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Jod-palmitinsäure**  $C_{16}H_{31}O_2I = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CHI \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-palmitinsäure und Kaliumjodid in Alkohol (PONZIO, C. 1905 I, 804; G. 35 II, 132). — Blättchen (aus Ligroin). F: 57°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in warmem Alkohol, Ligroin, Chloroform. — Liefert mit KOH in alkoholischer Lösung Hexadecanol-(2)-säure-(1) und Hexadecen-(2)-säure-(1). — Calciumsalz. Farbloses Pulver (BAYER & Co., D. R. P. 180622; C. 1907 I, 773).

**Hexadecanthiolsäure bzw. Hexadecanthionsäure, Thiopalmitinsäure**  $C_{16}H_{32}OS = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CO \cdot SH$  bzw.  $CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CS \cdot OH$ . B. Durch Verseifen des Palmitinsäurephenylesters in absolut-alkoholischer Lösung mit NaSH (AUGER, BILLY, C. r. 136, 555). — Nadeln (aus Benzol). F: 71°.

**2. 3-Methyl-pentadecansäure-(15)**  $C_{16}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen der Jalapinsäure mit Jodwasserstoffsäure (KROMER, J. pr. [2] 57, 454). — Blättchen. F: 65–66°. Erstarrungspunkt: 63–62°. —  $AgC_{16}H_{31}O_2$ . Niederschlag.

**3. 8-Methylsäure-pentadecan, Pentadecan-8-carbonsäure, Di-n-heptylessigsäure**  $C_{16}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Diheptylacetessigester mit dem 3–4-fachen Volumen Kalilauge (von 80–83%) (JOURDAN, A. 200, 116). — Krystallinisch. F: 26–27°;  $Kp_{90-90}$ : 240–250°. Fast unlöslich in Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Scheidet sich aus den Lösungsmitteln stets ölig aus. Rötet deutlich Lackmus. —  $Cu(C_{16}H_{31}O_2)_2$ . Blaugrüner amorpher Niederschlag, der sich aus der alkoholischen Lösung durch Wasser körnig-krystallinisch ausscheidet. F: 227°. —  $Ba(C_{16}H_{31}O_2)_2$ . Haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser.

**Äthylester**  $C_{18}H_{36}O_2 = (C_7H_{15})_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von Heptylacetessigester mit Heptyljodid und Natriumalkoholat (JOURDAN, A. 200, 114). — Flüssig.  $Kp$ : 308,5–311°.

**4. Gallipharsäure**  $C_{16}H_{32}O_2$ . B. Durch Oxydation der Cyclogallipharsäure in alkal. Lösung mit Permanganat, neben Buttersäure, Oxalsäure und Glycerin (KUNZ-KRAUSE, SOELLE, Ar. 242, 281; J. pr. [2] 69, 421). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 64°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol. —  $AgC_{16}H_{31}O_2$ . F: 115° (Zers.).

**17. Heptadecansäure, Hexadecan- $\alpha$ -carbonsäure, synthetische Margarinsäure**  $C_{17}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von Cetylcyamid mit alkoholischem Kali (BECKER, A. 102, 209; HEINTZ, Ann. d. Physik 102, 257). Aus Margarinaldehyd durch Oxydation mit Permanganat (LE SUEUR, Soc. 85, 836). Bei der Oxydation von Methyl-heptadecyl-keton mit Chromsäuregemisch, neben Essigsäure (KRAFFT, B. 12,

1672). — Platten (aus Petroläther). F: 60–61° (LE S.), 59,9° (H.).  $K_{p100}$ : 227° (K.). Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol (LE S.). — Bei Einw. von Brom und Phosphor entsteht  $\alpha$ -Brom-hexadecan- $\alpha$ -carbonsäure (LE S.). Das Bariumsals gibt bei der Destillation mit Bariumacetat Methyl-hexadecyl-keton (KRAFFT, B. 15, 1707). —  $AgC_{17}H_{33}O_2$ . Weißer gelatinöser Niederschlag (LE S.; K.). —  $Ba(C_{17}H_{33}O_2)_2$  (B.; K.).

**Methylester**  $C_{18}H_{36}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in Äther (LE SUEUR, Soc. 85, 837). — Platten (aus Alkohol). F: 29°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

**Äthylester**  $C_{19}H_{38}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid in Äther (LE SUEUR, Soc. 85, 837). Aus der Säure durch Veresterung in Gegenwart von Mineralsäure (HOLDE, B. 35, 4309). — Platten (aus verdünntem Alkohol). F: 28° (LE S.), 24–25° (H.). Leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

**Amid**  $C_{17}H_{33}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Margarinsäuremethylester und alkoholischem Ammoniak bei 170° (LE SUEUR, Soc. 85, 837). — Platten (aus Alkohol). F: 106°. Unlöslich in kaltem Äther, leicht löslich in heißem Alkohol.

**Heptadecannitril, Cetylcyanid**  $C_{17}H_{33}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CN$ . B. Aus cetylschwefelsaurem Kalium und Cyankalium bei 140–200° (KÖHLER, J. 1856, 580; HEINTZ, J. 1857, 445). Aus Cetyljodid und Cyankalium in siedendem Alkohol (BECKER, A. 102, 212). — Krystalle (aus Alkohol). F: 53°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, sehr wenig in kaltem Alkohol (K.).

**2-Brom-heptadecansäure-(1),  $\alpha$ -Brom-hexadecan- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_{17}H_{33}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Hexadecan- $\alpha$ -carbonsäure und Brom bei Gegenwart von rotem Phosphor (LE SUEUR, Soc. 85, 837). — Platten (aus verdünnter Essigsäure). F: 52,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch Kalilauge in  $\alpha$ -Oxy-hexadecan- $\alpha$ -carbonsäure verwandelt.

## 18. Carbonsäuren $C_{18}H_{36}O_2$ .

1. **Octadecansäure, Heptadecan- $\alpha$ -carbonsäure, Stearinsäure**  $C_{18}H_{36}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO_2H$ .

### Vorkommen, Bildung, Darstellung.

V. Unveresterte Stearinsäure wurde gefunden in einem Kornfuselöl (HILGER, C. 1894 I, 981), in den Kockelskörnern (FRANCIS, A. 42, 257; CROWDER, J. pr. [1] 57, 293), in der Rinde von *Prunus serotina* (POWER, MOORE, Soc. 95, 248), im Jalapenharz (POWER, ROGERSON, C. 1909 II, 984), in der Ivapflanze (*Achillea moschata*) (s. PLANTA-REICHENAU, A. 155, 152), in Harnsteinen (HORBACZEWSKI, H. 18, 338), in Gallensteinen (FOUQUET, C. 1896 I, 713). Stearinsäure-cetylester findet sich im Walrat (HEINTZ, Ann. d. Physik 92, 429, 437). An Glycerin gebundene Stearinsäure findet sich in den meisten Fetten, so z. B. im Leinöl (HALLER, C. r. 146, 261), in der Cacaobutter (STENHOUSE, A. 36, 57), im Fett von *Brindonia indica* (BONIS, D'OLIVEIRA PIMENTEL, C. r. 44, 1355), im Illipefett (Bassiaöl) von *Bassia latifolia* (HELL, SADOWSKI, B. 24, 2388), in der Sheabutter (OUDEMANS, J. pr. [1] 89, 215), im Hammeltaig (HEINTZ, Ann. d. Physik 87, 556; PEBAL, A. 91, 141), im Rindstalg (H., Ann. d. Physik 89, 580), in der Kuhbutter (H., Ann. d. Physik 90, 140), im Menschenfett (H., Ann. d. Physik 87, 577), im Lebertran (BULL, B. 39, 3574), im Fett von Dermoidcysten (v. ZEYNEK, H. 23, 40).

B. Beim Erhitzen von Cetylacetessigsäureester mit sehr konz. alkoholischer Kalilauge (GUTHZEIT, A. 206, 354). Aus Cetylmalonsäure beim Erhitzen (GUTHZEIT, KRAFFT, B. 17, 1630). Durch Reduktion von  $\iota$ -Jod-stearinsäure mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung (M. SAIZEW, A. SAIZEW, A. SAIZEW, J. pr. [2] 35, 384). Bei 3-stündigem Erhitzen von  $\lambda$ -Chlor- $\beta$ -keto-stearinsäure mit Jodwasserstoffsäure auf 180° (BEHREND, B. 29, 806). Beim Erhitzen von Ölsäure oder Elaidinsäure mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 200–210° (GOLDSCHMIDT, J. 1876, 579). Durch Reduktion mittels Wasserstoffs aus Ölsäure oder Elaidinsäure in Gegenwart von Nickel oder Kupfer bei 280–300° (SABATIER, MAILHE, A. ch. [8] 16, 73), aus Ölsäure in Gegenwart von Nickel bei 170–200° (ERDMANN, BEDFORD, B. 42, 1326; E., D. R. P. 211669; C. 1909 II, 667) oder von kolloidalem Palladium (PAAL, ROTR, B. 41, 2283). Aus Ölsäure durch elektrische Glimmentladungen (DE HEMPTINNE, D. R. P. 167107; C. 1906 I, 801). Aus Ölsäure durch elektrolytische Reduktion in alkoholisch-salzsaurer Lösung (Kathode aus Nickeldrahtnetz) (PETERSEN, C. 1905 II, 305; Z. El. Ch. 11, 549), in alkoholisch-salzsaurer Lösung (Palladiumschwarz-Palladium-Kathode oder Nickelschwamm-Nickel-Kathode) (BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 189332; C. 1906 I, 185), in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (platinierter Platinkathode) (BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 187788; C. 1907 II, 1287).

*Darst.* Man verseift Hammeltalg mit einer Lösung von  $\frac{1}{3}$ – $\frac{1}{4}$  Tln. Kaliumhydroxyd, zerlegt die Seife durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und krystallisiert die Fettsäure so lange aus Alkohol um, bis sie den richtigen Schmelzpunkt zeigt (HEINTZ, *J. pr.* [1], 65, 22; vgl. PEBAL, *A.* 91, 138). — Noch geeigneter ist die Sheabutter zur Gewinnung von Stearinsäure, da sie neben Stearinsäure nur Ölsäure an Glycerin gebunden enthält (HELL, SADOMSKI, *B.* 24, 2388). — Aus dem „Stearin“ des Handels, einem Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure (s. dessen Fabrikation: F. ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1917], S. 434), gewinnt man Stearinsäure, indem man die heiße alkoholische Lösung von 4 Tln. mit einer ebensolchen Lösung von 1 Tl. Magnesiumacetat fällt und aus dem Niederschlag von Magnesiumstearinat die Säure durch Kochen mit Salzsäure freimacht (vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, Teil I [Leipzig 1907], S. 545). Trennung von Palmitinsäure mittels fraktionierter Fällung durch Alkohol in Acetonlösung: CHARITSCHKOW, *C.* 1905 II, 118. — Trennung von Palmitinsäure durch partielle Auflösung in Alkohol: KREIS, HAFNER, *B.* 36, 2769.

#### Physikalische Eigenschaften.

Blättchen. Krystallisationsgeschwindigkeit: BRUNI, PADOA, *R. A. L.* [5] 12 II, 122. — F: 69,2° (HEINTZ, *J. pr.* [1] 66, 23), 69,4–69,5° (R. SCHIFF, *A.* 223, 264), 69,320° (DE VISSER, *R.* 17, 184), 70,5° (PARTHEIL, FÉRIÉ, *Ar.* 241, 552), 71–71,5° (A. SAIZEW, *Ж.* 17, 425). Erhöhung des Schmelzpunktes durch Druck: HEYDWEILLER, *Ann. d. Physik* [N. F.] 64, 728; HULETT, *Ph. Ch.* 28, 664. Schmelzpunkte von Gemischen der Stearinsäure mit Palmitinsäure oder Laurinsäure: HEINTZ, *J. pr.* [1] 66, 12, 13, 14. Tiefster Schmelzpunkt von Stearinsäure-Palmitinsäure-Gemischen: 54,8175° (bei 29,76% Stearinsäure) (DE VISSER, *R.* 17, 186). Ein Gemisch von 47,5% Stearinsäure und 52,5% Palmitinsäure enthält in festem Zustande nur eine einzige Art von krystallinischen Individuen („feste Lösung“) und wird durch Behandlung mit Alkohol nicht verändert (DE V., *R.* 17, 347). Schmelzpunkte der binären und ternären Gemische von Stearinsäure mit Palmitinsäure und mit Ölsäure: CARLINFANTI, LEVI-MALVANO, *G.* 39 II, 353, 375. — Der Siedepunkt der Stearinsäure liegt bei gewöhnlichem Druck zwischen 359° und 383° (CARNELLY, WILLIAMS, *B.* 12, 1360).  $K_{P_{100}}$ : 291° (korr.);  $K_{P_{15}}$ : 232° (KRAFFT, *B.* 16, 1722; vgl. *B.* 13, 1417);  $K_{P_{17}}$ : 238° (PARTHEIL, FÉRIÉ, *Ar.* 241, 551);  $K_{P_{25}}$ : 158–160° (E. FISCHER, HARRIES, *B.* 35, 2162). Verhalten bei der Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes: KRAFFT, WEILANDT, *B.* 29, 1324; KREIS, HAFNER, *B.* 36, 2769; CALDWELL, HURLEY, *Soc.* 95, 855; HANSEN, *B.* 42, 213. —  $D_4^{20}$ : 0,9408 (HESS, *C.* 1906 I, 213);  $D_4^{25}$ : 0,8454 (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724);  $D_4^{25}$ : 0,8428 (EIJKMAN, *R.* 12, 165);  $D_4^{25}$ : 0,8386 (SCHEIJ, *R.* 18, 188);  $D_4^{25}$ : 0,8250 (EIJKMAN). Ausdehnung: R. SCHIFF, *A.* 223, 264; HESS, *C.* 1906 I, 213. — Löst sich in 40 Tln. kaltem und bei 50° in 1 Tl. Alkohol ( $D$ : 0,794) (CHEVREUL, Recherches sur les corps gras d'origine animale [Paris 1823]). Bei 0° sind gelöst in 100 ccm 95,7 volumprozentigem Alkohol 0,1246 g, in 95,5 volumprozentigem Alkohol 0,1223 g, in 95,1 volumprozentigem Alkohol 0,1139 g, in 94,5 volumprozentigem Alkohol 0,1035 g, in 94,3 volumprozentigem Alkohol 0,0996 g (EMERSON, *Am. Soc.* 29, 1750). Bei 23° löst 1 Tl. Benzol 0,22 Tle. und 1 Tl. Schwefelkohlenstoff 0,3 Tle. Stearinsäure (VOGEL, *Bl.* [2] 6, 466; *J.* 1866, 892). Die Löslichkeit in Benzin beträgt bei 0° 0,4% (CHARITSCHKOW, *C.* 1905 I, 1589). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* 83, 1428. Molekulare Gefrierpunktsdepression: 45 (EIJKMAN, *Ph. Ch.* 4, 515).  $n_D^{20}$ : 1,42924;  $n_D^{25}$ : 1,43664;  $n_D^{30}$ : 1,41940;  $n_D^{35}$ : 1,42663 (EIJKMAN, *R.* 12, 165).  $n_D^{35}$ : 1,4325 (PARTHEIL, FÉRIÉ, *Ar.* 241, 559);  $n_D^{35}$ : 1,43003 (SCHEIJ, *R.* 18, 188). — Schmelzwärme: BRUNER, *B.* 27, 2106. Molekulare Verbrennungswärme: 2711,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 107; vgl. St., *J. pr.* [2] 31, 299).

#### Chemisches Verhalten, Verwendung, Analytisches.

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom geht die Stearinsäure größtenteils unzersetzt über; gleichzeitig entstehen Stearon  $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$ , Kohlenwasserstoffe  $C_n H_{2n}$ , Essigsäure, Kohlendioxyd usw. (HEINTZ, *Ann. d. Physik* 94, 272; *J.* 1855, 514). Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub unter normalem Druck Kohlendioxyd, Wasser und ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, das in der Hauptsache aus hochmolekularen Äthylenkohlenwasserstoffen besteht (HEBERT, *C. r.* 132, 633). Ähnlich wie Zink wirken Natrium, Magnesium, Aluminium, Eisen, Zinn (H., *Bl.* [3] 29, 316). Bei der Elektrolyse der schwach sauren verdünnten alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes entsteht hauptsächlich Tetratriakontan neben geringen Mengen Stearinsäureäthylesters (PETERSEN, *Z. El. Ch.* 12, 144). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure Glutarsäure (CARETTE, *C. r.* 102, 692). Bei längerem Erhitzen mit alkalischer Permanganatlösung entstehen n-Valeriansäure, Buttersäure, wenig Essigsäure usw. (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 183; *Bl.* [3] 15, 508). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure ( $D$ : 1,7) und etwas rotem Phosphor entsteht n-Octadecan (KRAFFT, *B.* 15, 1689, 1703). Läßt sich durch Brom und roten Phosphor in  $\alpha$ -Brom-stearinsäure überführen (HELL,

SADOMSKY, *B.* **24**, 2390). Beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Brom auf 140° bleibt die Hälfte der angewandten Stearinsäure unverändert; die andere Hälfte wird, während alles Brom verbraucht wird, in eine Säure  $C_{18}H_{33}O_2Br$  übergeführt (KRAFFT, BEDDIES, *B.* **25**, 481). Durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd entsteht Stearon (KIPPING, *Soc.* **57**, 537). Bei der Destillation von stearinsäurem Barium mit Natriummethylat im Vakuum entsteht n-Heptadecan (MAT, *B.* **22**, 2133).

Beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung der Stearinsäure erfolgt in geringem Betrage Veresterung (EMERSON, DUMAS, *Am. Soc.* **31**, 949). Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* **93**, 216. Stearinsäure reagiert mit  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dischwefelsäureester in konz. Schwefelsäure unter Bildung von  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-distearat und etwas Distearin (GRÜN, THEIMER, *B.* **40**, 1793, 1799).

Technische Stearinsäure (Gemisch mit Palmitinsäure) findet zur Kerzenfabrikation Verwendung.

Quantitative Bestimmung der freien Stearinsäure in Fettsäuregemischen: Man löst 0,5–1 g festes Fettsäuregemisch (oder 5 g flüssiges) in 100 ccm einer bei 0° hergestellten, gesättigten Lösung reiner Stearinsäure in Alkohol (D: 0,8183), läßt über Nacht im Eisschrank stehen, filtriert bei 0°, wäscht mit der Stearinlösung bei 0° und wägt das Ungelöste (HEHNER, MITCHELL, *Am. Soc.* **19**, 50).

#### Salze (Stearinate, Stearate).

Die Salze der Alkalien sind harte Seifen, welche durch viel Wasser in saures Salz und freies Alkali zerlegt werden; sie lösen sich unzersetzt in heißem Alkohol (CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras d'origine animale* [Paris 1823]; vgl. KRAFFT, STERN, *B.* **27**, 1747).

$LiC_{18}H_{35}O_2$ . Weiße Krystallschuppen. 100 ccm Wasser von 18° lösen 0,0098 g, 100 ccm Wasser von 25° 0,0100 g, 100 ccm Alkohol (D: 0,797) von 18° 0,0400 g, 100 ccm Alkohol von 25° 0,0530 g (PARTHEIL, FÉRIÉ, *Ar.* **241**, 552). —  $NaC_{18}H_{35}O_2 + C_{18}H_{38}O_2$ . Blättchen. Unlöslich in Wasser (CH.). —  $NaC_{18}H_{35}O_2$  (CHEVREUL; REDTENBACHER, *A.* **35**, 54; HEINTZ, *Ann. d. Physik* **87**, 560; *J. pr.* [1] **66**, 27). Zeigt, in Stearinsäure gelöst, normale Molekulargröße (BECKMANN, *Ph. Ch.* **57**, 142). Krystallisationsbedingungen: KRAFFT, *B.* **32**, 1598. —  $KC_{18}H_{35}O_2 + C_{18}H_{38}O_2$ . Blättchen, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich (CH.). —  $KC_{18}H_{35}O_2$ . Krystalle (CH.). —  $Cu(C_{18}H_{35}O_2)_2$ . Hellblaues amorphes Pulver (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **87**, 562; *J. pr.* [1] **66**, 28). —  $AgC_{18}H_{35}O_2$ . Voluminöser amorpher Niederschlag (REDTENBACHER, *A.* **35**, 50; HEINTZ, *Ann. d. Physik* **87**, 562; *J. pr.* [1] **66**, 29). —  $Mg(C_{18}H_{35}O_2)_2$ . Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol) (H., *Ann. d. Physik* **87**, 565; *J. pr.* [1] **66**, 29). —  $Ca(C_{18}H_{35}O_2)_2$ . Krystallinisches Pulver (CH.). —  $Sr(C_{18}H_{35}O_2)_2$ . Krystallinisches Pulver (CH.). —  $Ba(C_{18}H_{35}O_2)_2$ . Krystallinischer, in kochendem Alkohol unlöslicher Niederschlag (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **87**, 565; *J. pr.* [1] **66**, 30; vgl. auch HOLZMANN, *Ar.* **236**, 421). —  $Pb(C_{18}H_{35}O_2)_2$  (REDTENBACHER, *A.* **35**, 51). Amorpher Niederschlag. F: ca. 125° (HEINTZ, *Ann. d. Physik* **87**, 564; *J. pr.* [1] **66**, 29). 50 ccm der gesättigten Lösung in wasserfreiem Äther enthalten 0,0074 g Salz (LIDOW, *Ze.* **24**, 525; *B.* **26** Ref., 97). —  $Pb(C_{18}H_{35}O_2)_4$ . B. Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Bleitetracetat mit 4 Mol.-Gew. Stearinsäure im Vakuum auf dem Wasserbade (COLSON, *C. r.* **136**, 1665; *Bl.* [3] **31**, 425). Weiße, krystallinische, sich fettig anfühlende Masse. F: 102–103°. Zersetzt sich mit Alkohol und Alkalien rasch, mit Wasser nur langsam.

#### Funktionelle Derivate der Stearinsäure.

**Methylester**  $C_{19}H_{39}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von Stearinsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (LASSAIGNE, *A.* **23**, 169). Durch 1-tägiges Erhitzen von Stearinsäure mit Methylalkohol auf 200° (HANHART, *C. r.* **47**, 230; *J.* **1858**, 301). Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Dimethylsulfat auf eine wäbr. Lösung von stearinsäurem Kalium (WERNER, SEYBOLD, *B.* **97**, 3659). Durch Erwärmen von Cocosfett mit 2% Chlorwasserstoff enthaltendem Methylalkohol, neben anderen Produkten (HALLER, YOUSSEUFIAN, *C. r.* **143**, 805). — F: 38° (HANHART; HAL., Y.).  $Kp_{15}$ : 214–215° (HAL., Y.).

**Äthylester**  $C_{20}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure durch Erhitzen in 3%iger alkoholischer Salzsäure (HOLZMANN, *Ar.* **236**, 440; vgl. HEINTZ, *Ann. d. Physik* **87**, 567; *J. pr.* [1] **66**, 31). Beim Kochen von Tristearin mit Natriumalkoholatlösung (DUFFY, *A.* **88**, 291). Bei der Elektrolyse einer schwach sauren verdünnten alkoholischen Lösung von Kaliumstearinat, als Nebenprodukt (PETERSEN, *Z. El. Ch.* **12**, 144). Aus Ölsäureäthylester in ätherischer Lösung durch Reduktion mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (WILLSTÄTTER, MAYER, *B.* **41**, 1477) oder durch elektrolytische Reduktion (BÖHRINGER & SÖHNE, D.R.P. 187788; C. 1907 II, 1287). Aus Linolensäureäthylester durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei 170–200° (E. ERDMANN, BEDFORD, *B.* **42**, 1332; E. E.,

D. R. P. 211669; *C.* 1909 II, 667). — Krystallinisch. F: 33,7° (HEINTZ), 33,5° (HOLZMANN; ERDMANN), 32,9° (PEBAL, *A.* 91, 154). Kp: 224° (Zers.) (DUFFY, *A.* 88, 292); Kp<sub>10</sub>: 199° bis 201° (HOLZMANN); Kp<sub>0</sub> (bei 25 mm Steighöhe): 139°; Kp<sub>0</sub> (bei 65 mm Steighöhe): 154° (KRAFFT, *B.* 36, 4340). — Ist beim Erhitzen im geschlossenen Rohr bis 300° beständig; zerfällt von 315° an in Äthylen und Stearinsäure (COLSON, *C. r.* 147, 1056). — Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* 149, 236.

**Ester des linksdrehenden Methyläthylcarbinol** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{23}H_{46}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . F: 20–21°.  $D_4^{20}$ : 0,855;  $n_D^{20}$ : 1,4451 (GUYE, CHAVANNE, *Bl.* [3] 15, 286). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf optisch reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung)  $[\alpha]_D^{20}$ : +1,66° (GUYE, *Bl.* [3] 25, 549).

**Isoamylester**  $C_{23}H_{46}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . *B.* Aus Stearinsäure durch Erhitzen mit Isoamylalkohol auf 200° (HANHART, *C. r.* 47, 230; *J.* 1858, 301). Aus Stearinsäure und Isoamylalkohol in Gegenwart von Pankreasgewebe bei 36° (POTTEVIN, *C. r.* 138, 379). Durch Kochen von Tristearin mit Natriumisoamylalkoholat-Lösung (DUFFY, *A.* 88, 293). — Weiße Tafeln. F: 21° (P.), 25,5° (D.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Äther.

**Cetylester**  $C_{34}H_{68}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$ . Große walratähnliche Blätter. F: 55–60° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 56, 70; *A.* 112, 360).

**Distearat des Äthylenglykols, Äthylendistearat**  $C_{38}H_{74}O_4 = (CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3)$ . *B.* Aus stearinsäurem Silber und Äthylenbromid (WURTZ, *A. ch.* [3] 55, 436). Aus stearinsäurem Kalium und Äthylenchlorid bei 140° (KRAFFT, *B.* 36, 4340). — Blättchen. F: 76° (W.), 79° (K.). Kp<sub>0</sub> (bei 20 mm Steighöhe): 241° (K.).

**$\alpha$ -Monostearat des  $\gamma$ -Chlor-propylenglykols**  $C_{31}H_{61}O_4Cl = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$ . *B.* Durch Erwärmen von Stearinsäurechlorid und  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol in Gegenwart von feuchtem Kaliumhydroxyd (GRÜN, v. SKOPNIK, *B.* 42, 3757). — Körnige Krystalle (aus Äther-Ligroin), ca.  $\frac{1}{2}$  % des Lösungsmittels einschließend. Schmilzt bei 48° bis 49°, nach dem Erstarren bei 39–40°. Löslich in Benzol, Äther und warmem Ligroin. — Gibt mit Kaliumlaurinat bei 120° Glycerin- $\alpha$ -laurin- $\alpha'$ -stearin, mit Kaliummyristinat Glycerin- $\alpha$ -myristin- $\alpha'$ -stearin.

**Distearat des  $\gamma$ -Chlor-propylenglykols**  $C_{39}H_{75}O_4Cl = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}) \cdot CH_2Cl$ . *B.* Durch 3-stündiges Erwärmen einer Lösung von Stearinsäure in konz. Schwefelsäure mit  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dischwefelsäureester auf 70° (GRÜN, THEIMER, *B.* 40, 1793). — Weiche Körnchen (aus Äther) oder Drusen (aus Alkohol). Schmilzt bei 56°, nach dem Erstarren bei 41°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, löslich in Ligroin und Alkohol. — Durch Einw. von Silbernitrit im Wasserstoffstrom bei 120° entsteht unter intermediärer Bildung des Salpetrigsäureesters  $\alpha\beta$ -Distearin. Durch Einw. von benzolischem Ammoniak bei 140° wird das Amin  $NH[C_6H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})_2]_2$  gebildet. Mit 98 % iger Schwefelsäure entsteht bei 70° ein Monostearin und ein  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-monostearat.

**$\alpha$ -Monostearat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -monostearin,  $\alpha$ -Monostearin**  $C_{21}H_{42}O_4 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei 4-stündigem Erhitzen äquivalenter Mengen von  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol und Natriumstearat auf 110° (GUTH, *Z. B.* 44, 83). Aus 2 Tln. Kaliumstearat und 0,8 Tln.  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol bei 180° im kohlsäuregefüllten Rohr (KRAFFT, *B.* 36, 4343). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 73° (G.), 78° (K.). Im Vakuum unzersetzt destillierbar (K.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in kaltem Äther und Ligroin, leicht löslich in siedendem Alkohol, Äther und Ligroin (G.).

Ein Glycerinmonostearin  $C_{21}H_{42}O_4$  von ungewisser Konstitution und Einheitlichkeit entsteht, wenn man 1 Tl. Stearinsäure mit 2–2½ Tln. wasserfreiem Glycerin 40–50 Stunden lang auf 200–220° erhitzt, das Produkt mit Wasser wäscht und es wiederholt aus Alkohol und Äther umkrystallisiert (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 225; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 221). — Sehr kleine Nadeln. F: 61° (B.), 60–62° (H.). Siedet unzersetzt im Vakuum (B.). Sehr wenig löslich in kaltem Äther (B.), sehr leicht in heißem Alkohol und Äther (H.).

**$\alpha$ -Laurinat- $\alpha'$ -stearat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -laurin- $\alpha'$ -stearin,  $\alpha$ -Laurin- $\alpha'$ -stearin,  $\alpha$ -Lauro- $\alpha'$ -stearin**  $C_{33}H_{64}O_5 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\alpha$ -stearat und Kaliumlaurinat bei 120° in einer Wasserstoffatmosphäre (GRÜN, v. SKOPNIK, *B.* 42, 3757). — Körnige Krystalle (aus kaltem Äther-Ligroin). Schmilzt bei 52–53°, nach dem Erstarren bei 45°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther; schwer löslich in kaltem Ligroin und Alkohol. — Gibt mit Myristinsäurechlorid bei 100° Glycerin- $\alpha$ -laurin- $\beta$ -myristin- $\alpha'$ -stearin.

**$\alpha\beta$ -Dilaurinat- $\alpha'$ -stearat des Glycerins, Glycerin- $\alpha\beta$ -dilaurin- $\alpha'$ -stearin,  $\alpha\beta$ -Dilaurin- $\alpha'$ -stearin,  $\alpha'$ -Stearo- $\alpha\beta$ -dilaurin**  $C_{45}H_{90}O_6 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-dilaurinat und Kaliumstearat bei

150° (GRÜN, THEIMER, B. 40, 1799). — Kryställchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 46°, nach dem Erstarren bei 44°.

*α,α'*-Dilaurinat-*β*-stearat des Glycerins, Glycerin-*α,α'*-dilaurin-*β*-stearin, *α,α'*-Dilaurin-*β*-stearin, *β*-Stearo-*α,α'*-dilaurin  $C_{45}H_{86}O_8 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23})_2$ . B. Aus *α,α'*-Dilaurin und Stearinsäurechlorid, neben Glycerin-*α*-laurin-*α',β*-distearin (GRÜN, SCHACHT, B. 40, 1790). — Kryställchen. F: 37,5°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in heißem Alkohol und in Äther.

*α*-Myristinat-*α'*-stearat des Glycerins, Glycerin-*α*-myristin-*α'*-stearin, *α*-Myristin-*α'*-stearin, *α*-Myristo-*α'*-stearin  $C_{35}H_{66}O_5 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CH_3$ . B. Aus *γ*-Chlor-propylenglykol-*α*-stearat und Kaliummyristinat bei 140° in einer Wasserstoffatmosphäre (GRÜN, v. SKOPNIK, B. 42, 3758). — Körnige Krystalle (aus Äther-Ligroin). Erweicht bei 47°, schmilzt bei 52–53°, nach dem Erstarren bei 44°. — Liefert mit Laurinsäurechlorid Glycerin-*β*-laurin-*α*-myristinat-*α'*-stearat.

*β*-Laurinat-*α*-myristinat-*α'*-stearat des Glycerins, Glycerin-*β*-laurin-*α*-myristin-*α'*-stearin, *β*-Laurin-*α*-myristin-*α'*-stearin, *β*-Lauro-*α*-myristo-*α'*-stearin  $C_{47}H_{90}O_6 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{13}H_{27}$ . B. Aus Glycerin-*α*-myristinat-*α'*-stearat und Laurinsäurechlorid bei 100° (GRÜN, v. SKOPNIK, B. 42, 3758). — Undeutliche, weiche, gelbstichige Krystalle. Schmilzt bei 42°, nach dem Erstarren bei 32°. Fast unlöslich in Alkohol, sonst leicht löslich.

*α*-Laurinat-*β*-myristinat-*α'*-stearat des Glycerins, Glycerin-*α*-laurin-*β*-myristin-*α'*-stearin, *α*-Laurin-*β*-myristin-*α'*-stearin, *α*-Lauro-*β*-myristo-*α'*-stearin  $C_{47}H_{90}O_6 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{13}H_{27}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}$ . B. Aus Glycerin-*α*-laurin-*α'*-stearin und Myristinsäurechlorid bei 100° (GRÜN, v. SKOPNIK, B. 42, 3757). — Weiche Krystallkörner (aus Äther und Ligroin). Schmilzt bei 48–49°, nach dem Erstarren bei 44–45°; bei längerem Lagern sinkt der Schmelzpunkt auf 46°.

*α*-Laurinat-*α'*-myristinat-*β*-stearat des Glycerins, Glycerin-*α*-laurin-*α'*-myristin-*β*-stearin, *α*-Laurin-*α'*-myristin-*β*-stearin, *α*-Lauro-*α'*-myristo-*β*-stearin  $C_{47}H_{90}O_6 = C_{11}H_{23} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{13}H_{27}$ . B. Durch Erwärmen von Glycerin-*α*-laurin-*α'*-myristin mit Stearinsäurechlorid auf dem Wasserbade (GRÜN, v. SKOPNIK, B. 42, 3756). — Sehr weiche Kryställchen (aus Äther + Alkohol durch Eindunsten bei 0°). Schmilzt bei 37–38°, nach dem Erstarren bei 35°. Sehr leicht löslich in Äther, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Alkohol.

*α,β*-Dipalmitat-*α'*-stearat des Glycerins, Glycerin-*α,β*-dipalmitin-*α'*-stearin, *α,β*-Dipalmitin-*α'*-stearin, *α'*-Stearo-*α,β*-dipalmitin  $C_{53}H_{102}O_8 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$ . B. Aus *α*-Monostearin und Palmitinsäure durch Erhitzen unter vermindertem Druck (GUTH, Z. B. 44, 98). — Tafeln. F: 60°.

*α,α'*-Dipalmitat-*β*-stearat des Glycerins, Glycerin-*α,α'*-dipalmitin-*β*-stearin, *α,α'*-Dipalmitin-*β*-stearin, *β*-Stearo-*α,α'*-dipalmitin  $C_{53}H_{102}O_8 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31})_2$ . B. Aus *α,α'*-Dipalmitin und Stearinsäure (GUTH, Z. B. 44, 98). — Blättchen. F: 60°.

Natürliche Glycerindipalmitinstearine  $C_{53}H_{102}O_8 = C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31})_2(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35})$  (möglicherweise Gemische von *α,β*-Dipalmitin-*α'*-stearin und *α,α'*-Dipalmitin-*β*-stearin).

a) Präparat aus Hammeltalg. F: 55° (HANSEN, C. 1902 I, 1116; vgl. KREIS, HAFNER, B. 36, 1125), 57,5° (korr.) (BÖMER, HELMSOETH, C. 1909 I, 1599).

b) Präparat aus dem Fette der Hausgans und Hausente. Kleinkrystallinisches fettiges Pulver (aus Aceton-Chloroform). F: 59° (KLIMONT, MICHELS, M. 30, 341).

*α,β*-Distearat des Glycerins, Glycerin-*α,β*-distearin, *α,β*-Distearin  $C_{39}H_{76}O_5 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 2,3-Dibrom-propanol-(1) und Natriumstearat bei 140–150° (GUTH, Z. B. 44, 86). Beim Erhitzen gleicher Teile Glycerin und Stearinsäure im luftverdünnten Raum auf 200° (KREIS, HAFNER, B. 36, 1124; vgl. auch ULZER, BATIK, SOMMER, D. R. P. 189839; C. 1908 I, 423). Durch Einw. von Silbernitrit auf *γ*-Chlor-propylenglykol-distearat bei 120° (GRÜN, THEIMER, B. 40, 1795). — Prismatische Tafeln (aus Ligroin) (GU.). F: 74,2° (KR., H.), 74,5° (GU.), 78,2°, nach mehreren Tagen 77,5° (GR., TH.).

*α,α'*-Distearat des Glycerins, Glycerin-*α,α'*-distearin, *α,α'*-Distearin  $C_{39}H_{76}O_5 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$ . B. Beim Erhitzen von 1,3-Dichlor-propanol-(2) mit Natriumstearat auf 170° (GUTH, Z. B. 44, 85; KREIS, HAFNER, B. 36, 2767). Man löst Glycerin in 4 Tln. konz. Schwefelsäure, fügt nach 15 Minuten die berechnete Menge Stearinsäure, gelöst in der 1 1/2-fachen Menge konz. Schwefelsäure, hinzu und erhitzt 3 Stunden auf 70° (GRÜN, B. 38, 2286). Entsteht als Nebenprodukt beim Erhitzen von *γ*-Chlor-propylen-glykoldischwefelsäureester mit Stearinsäure in konz. Schwefelsäure (GRÜN, THEIMER, B. 40, 1794, 1799). — Blättchen (aus Ligroin) (GU.), Nadeln (aus Chloroform) (GR.). Schmilzt

bei 72,5° (Gu.; Kr., H.), 76°, nach mehrmonatigem Lagern 74,5° (Gr., Schacht, B. 40, 1781).

Über Präparate von Glycerindistearin  $C_{39}H_{78}O_5$ , deren Konstitution und Einheitlichkeit als ungewiß anzusehen ist, vgl.: BERTHELOT, A. ch. [3] 41, 226; HUNDESHAGEN, J. pr. [2] 28, 227; ULZER, BATIK, SOMMER, D. R. P. 189839; C. 1908 I, 423.

**$\alpha$ -Acetat- $\alpha'$ - $\beta$ -distearat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -acetin- $\alpha'$ - $\beta$ -distearin,  $\alpha$ -Acetin- $\alpha'$ - $\beta$ -distearin,  $\alpha$ -Aceto- $\alpha'$ - $\beta$ -distearin**  $C_{41}H_{78}O_6 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-distearat und Silberacetat in Eisessig bei 140° im geschlossenen Rohr (GRÜN, THEIMER, B. 40, 1795). — Drusen (aus Alkohol). Schmilzt bei 44°, nach dem Erstarren bei 43°, nach mehreren Wochen bei 48°.

**$\beta$ -Acetat- $\alpha$ - $\alpha'$ -distearat des Glycerins, Glycerin- $\beta$ -acetin- $\alpha$ - $\alpha'$ -distearin,  $\beta$ -Acetin- $\alpha$ - $\alpha'$ -distearin,  $\beta$ -Aceto- $\alpha$ - $\alpha'$ -distearin**  $C_{41}H_{78}O_6 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$ . B. Beim 4-stündigen Erhitzen von  $\alpha$ - $\alpha'$ -Distearin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (GRÜN, SCHACHT, B. 40, 1781). — Kryställchen. F: 56,5°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in Alkohol.

**$\alpha$ -Laurinat- $\alpha'$ - $\beta$ -distearat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -laurin- $\alpha'$ - $\beta$ -distearin,  $\alpha$ -Laurin- $\alpha'$ - $\beta$ -distearin,  $\alpha$ -Lauro- $\alpha'$ - $\beta$ -distearin**  $C_{51}H_{98}O_6 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}$ . B. Aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-distearat und getrocknetem Kaliumlaurinat im Kohlensäurestrom bei 175–180° (GRÜN, THEIMER, B. 40, 1796). Aus  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dilaurin und Stearinsäurechlorid, neben  $\alpha$ - $\alpha'$ -Dilaurin- $\beta$ -stearin (G., SCHACHT, B. 40, 1790). — Kryställchen (aus Alkohol) oder Körner (aus Äther). Schmilzt bei 49°, nach dem Erstarren bei 47° (G., Th.).

**$\beta$ -Laurinat- $\alpha$ - $\alpha'$ -distearat des Glycerins, Glycerin- $\beta$ -laurin- $\alpha$ - $\alpha'$ -distearin,  $\beta$ -Laurin- $\alpha$ - $\alpha'$ -distearin,  $\beta$ -Lauro- $\alpha$ - $\alpha'$ -distearin**  $C_{51}H_{98}O_6 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{11}H_{23}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$ . B. Beim 8-stündigen Erhitzen gleicher Gewichtsteile  $\alpha$ - $\alpha'$ -Distearin und Laurinsäureanhydrid auf 150° unter Durchleiten von Kohlendioxyd. Es entstehen 2 durch den Schmelzpunkt verschiedene Formen, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol und dann (30–35mal) aus Äther getrennt werden (GRÜN, SCHACHT, B. 40, 1782).

**Labile Form.** Schmilzt frisch krystallisiert bei 53,5°, nach dem Erstarren bei 52,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, löslich in Alkohol, in allen organischen Lösungsmitteln weit leichter löslich als die stabile Form. Geht beim Stehen von selbst langsam, rascher durch Impfen der alkoholisch-ätherischen oder Benzollösung mit Krystallen der stabilen Form in die stabile Form über.

**Stabile Form.** Krystalle. Schmilzt zuerst bei 56,5°, erstarrt bei weiterem Erhitzen wieder und schmilzt dann bei 68,5°; die alsdann durch Erkalten wiedererstarre Verbindung zeigt den Schmelzpunkt 66,5°. Nach mehrwöchigem Liegen zeigt die Verbindung die Schmelzpunkte 56,5° und 66,5°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther, schwer löslich in Benzol, sehr wenig in heißem Alkohol; läßt sich nicht in die labile Form umwandeln. Kryoskopisches und ebullioskopisches Verhalten: G., Sch.

**$\alpha$ -Myristinat- $\alpha'$ - $\beta$ -distearat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -myristin- $\alpha'$ - $\beta$ -distearin,  $\alpha$ -Myristin- $\alpha'$ - $\beta$ -distearin,  $\alpha$ -Myristo- $\alpha'$ - $\beta$ -distearin**  $C_{53}H_{102}O_6 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{13}H_{27}$ . B. Aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol-distearat und Kaliummyristinat im Kohlensäurestrom bei 175–180° (GRÜN, THEIMER, B. 40, 1796). — Knollen (aus Äther) oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 52°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt abermals bei 62°; die durch Erkalten wieder erstarrte Verbindung schmilzt bei 59°. Sehr wenig löslich in Alkohol, sonst leicht löslich.

**$\beta$ -Myristinat- $\alpha$ - $\alpha'$ -distearat des Glycerins, Glycerin- $\beta$ -myristin- $\alpha$ - $\alpha'$ -distearin,  $\beta$ -Myristin- $\alpha$ - $\alpha'$ -distearin,  $\beta$ -Myristo- $\alpha$ - $\alpha'$ -distearin**  $C_{53}H_{102}O_6 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{13}H_{27}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$ . B. Aus  $\alpha$ - $\alpha'$ -Distearin und Myristinsäureanhydrid bei 150° unter Durchleiten von Kohlendioxyd. Es entstehen zwei durch Umkrystallisieren aus Äther, Chloroform oder Benzol trennbare Formen (GRÜN, SCHACHT, B. 40, 1784).

**Labile Form.** Kleine Körnchen. Schmilzt bei 57°, nach dem Erstarren bei 55,5°. Leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol, schwer in Alkohol, in allen Lösungsmitteln leichter löslich als die stabile Form. Geht durch Impfen in diese über.

**Stabile Form.** Sehr feine Nadelchen. Schmilzt bei 58,5°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt abermals bei 65°; die durch Erkalten wieder erstarrte Schmelze schmilzt nur bei 58,5°. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther zeigt die Substanz wieder doppelten Schmelzpunkt (57° und 65°). Löslich in Chloroform und Äther, schwer löslich in Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Alkohol; läßt sich nicht durch Impfen in die labile Form verwandeln.

**$\alpha$ -Palmitat- $\alpha'$ - $\beta$ -distearat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -palmitin- $\alpha'$ - $\beta$ -distearin,  $\alpha$ -Palmitin- $\alpha'$ - $\beta$ -distearin,  $\alpha$ -Palmito- $\alpha'$ - $\beta$ -distearin**  $C_{65}H_{106}O_6 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}$ . V. Im Rinderfett und im Hammelfett (KREIS, HAFNER,

**B. 36**, 1128, 2766; **C. 1904 II**, 413; BÖMER, HEIMSOOTH, **C. 1909 I**, 1599). — **B.** Aus  $\alpha$ -Mopalmitin und Stearinsäure (GUTH, **Z. B. 44**, 98). Durch Erhitzen von  $\alpha, \beta$ -Distearin mit Palmitinsäure auf  $200^\circ$  unter vermindertem Druck (KREIS, HAFNER, **B. 36**, 1124). — Blättchen (G.); Nadeln (aus Äther) (KR., H.). Die auskristallisierte Verbindung schmilzt bei  $63,2^\circ$  (KR., H.),  $63^\circ$  (G.; B., H.); die durch Erkalten erstarrte Schmelze schmilzt bei  $52^\circ$ , wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt abermals bei  $63,2^\circ$  (KR., H.).

$\beta$ -Palmitat- $\alpha, \alpha'$ -distearat des Glycerins, Glycerin- $\beta$ -palmitin- $\alpha, \alpha'$ -distearin,  $\beta$ -Palmitin- $\alpha, \alpha'$ -distearin,  $\beta$ -Palmito- $\alpha, \alpha'$ -distearin  $C_{55}H_{106}O_6 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$ . **B.** Durch 16-stündiges Erhitzen von  $\alpha, \alpha'$ -Distearin mit Palmitinsäure auf  $200^\circ$  unter vermindertem Druck (KREIS, HAFNER, **B. 36**, 2767; **C. 1904 II**, 413). — Nadeln (aus Äther oder Ligroin). Die auskristallisierte Verbindung schmilzt bei  $63^\circ$ ; die durch Erkalten erstarrte Schmelze schmilzt bei  $52,2^\circ$ , wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt abermals bei  $62^\circ$ .

Distearat-phosphat des Glycerins, Distearoylglycerinphosphorsäure  $C_{39}H_{77}O_8P = (C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O)_2C_3H_5 \cdot O \cdot PO(OH)_2$ . **B.** Durch mehrstündiges Erhitzen von Distearin mit Phosphorsäureanhydrid auf  $100$ – $110^\circ$  (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] **28**, 233; vgl. ULZER, BATIK, **D. R. P.** 193189; **C. 1908 I**, 997); zur Reinigung kann das Natriumsalz dienen, das in Eisessig mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird, oder das Ammoniumsalz, das beim Erhitzen auf  $130$ – $140^\circ$  sein Ammoniak abspaltet (H.). — Sehr feine Nadeln (aus warmem Alkohol). Erweicht bei  $55$ – $56^\circ$  und schmilzt bei  $62,5^\circ$  (H.). Etwas löslich in warmem Wasser und verdünnter Essigsäure, sehr leicht in warmem Eisessig, Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol (H.). —  $(NH_4)_2C_{39}H_{77}O_8P$ . Nadeln oder Blättchen (aus Benzol oder Äther). Ziemlich leicht löslich in Benzol und Äther, schwerer in Alkohol. Schmilzt bei  $130$ – $150^\circ$  und verliert dann allmählich alles Ammoniak (H., *J. pr.* [2] **28**, 241). —  $Na_2C_{39}H_{77}O_8P$ . Mikroskopische Prismen (aus Äther, Petroläther oder Benzol). Schmilzt bei ca.  $180$ – $200^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, Äther, Petroläther und Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser (H., *J. pr.* [2] **28**, 240).

Distearoylglycerinphosphorsäuredichlorid  $C_{39}H_{75}O_6Cl_2P = (C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O)_2C_3H_5 \cdot O \cdot POCl_2$ . **B.** Man erhitzt 4 Tle. Distearin einige Stunden mit 1 Tl. Phosphoroxychlorid, entfernt dann durch Einleiten von Luft bei  $24$ – $30^\circ$  den gelösten Chlorwasserstoff, löst den Rückstand in wenig warmem Äther und fällt die Lösung durch das doppelte Volumen absoluten Alkohols; die alkoholisch-ätherische Lösung wird im Vakuum über konz. Schwefelsäure und Ätzkali verdunstet und der Rückstand aus wenig Äther umkristallisiert (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] **28**, 238). — Keilförmige, dreieckige Blättchen (aus Äther).  $F: 24^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Äußerst leicht zersetzbar; mit Wasser erfolgt Spaltung in HCl, Glycerinphosphorsäure und Stearinsäure.

Tristearat des Glycerins, Glycerintristearin, Tristearin  $C_{57}H_{110}O_6 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{35}$ . **V.** Im Rindstalg und im Hammeltalg (BÖMER, **C. 1907 II**, 1098). Im Eidotter (BARBIERI, *C. r.* **145**, 133). Im Fett der Samen von *Brindonia indica* (BOUIS, D'OLIVEIRA PIMENTEL, *C. r.* **44**, 1357). Siehe ferner das Vorkommen der Stearinsäure **S. 377**. — **B.** Durch 3-tägiges Erhitzen von Glycerin mit Stearinsäure auf ca.  $200^\circ$  (SCHEIJ, **R. 18**, 200). Durch 3-stündiges Erhitzen von Monostearin mit 15 bis 20 Tln. Stearinsäure auf  $275^\circ$  (BERTHELOT, *A. ch.* [3] **41**, 228; vgl. HEINTZ, *Ann. d. Physik* **93**, 436; **J. 1854**, 447). Durch Erhitzen gleicher Gewichtsteile  $\alpha, \alpha'$ -Distearin und Stearinsäure unter stark vermindertem Druck auf  $200$ – $220^\circ$  bei gleichzeitigem Durchleiten eines trocknen Luftstromes (GUTH, **Z. B. 44**, 87). Beim 10-stündigen Erhitzen von 1,2,3-Tribrompropan mit mehr als 3 Mol.-Gew. Natriumstearat auf  $170$ – $180^\circ$  (GUTH, **Z. B. 44**, 86).

Prismatische Säulen (aus Äther) (GUTH). Die aus Lösung auskristallisierte Substanz schmilzt bei  $71,5^\circ$  (GUTH, **Z. B. 44**, 108),  $71,6^\circ$  (SCHEIJ),  $72^\circ$  (BÖMER). Die durch rasche Abkühlung erstarrte Schmelze wird bei  $55^\circ$  weich und durchscheinend, bei weiterem Erhitzen wieder fest und bei  $71,5^\circ$  flüssig (G., **Z. B. 44**, 109). Die durch langsame Abkühlung erstarrte Schmelze schmilzt bei  $72^\circ$ , ebenso die längere Zeit aufbewahrte Substanz (B.). Die bei  $55^\circ$  erweichende Substanz erleidet bei dieser Temperatur eine mit Wärmeentwicklung verbundene Umwandlung (Übergang aus einem metastabilen in einen stabilen Zustand?) (G., **Z. B. 44**, 109). Tristearin destilliert unzersetzt im Vakuum (BERTHELOT).  $D_4^{20}$ : 0,8621 (SCH.). Löslich in Benzol, Chloroform, heißem Alkohol, etwas löslich in siedendem Petroläther und siedendem Äther, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Petroläther (SCHEIJ, **R. 18**, 200).  $n_D^{20}$ : 1,4396 (PARTHEIL, v. VELSEN, *Ar.* **238**, 270), 1,43987 (SCH.). Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, **G. 24 II**, 168. — Wird durch Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung zerlegt in Glycerin und Stearhydroxamsäure (MORELLI, *R. A. L.* [5] **17 II**, 76).

Monostearat eines Anhydrids des natürlichen Erythrits (vgl. Bd. I, S 525)  $C_{32}H_{62}O_4 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot C_4H_9O_2$ . Wachsartig. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther (BERTHELOT, *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Bd. II [Paris 1860], S. 224).

Mannitantetrastearat  $C_{78}H_{146}O_8$ , s. Bd. I, S. 540.

Dulcitantdistearat  $C_{42}H_{80}O_7$ , und Dulcitanttetrastearat  $C_{78}H_{146}O_8$ , s. Bd. I, S. 546.

Stearat des Oxyacetons, Acetol-stearat  $C_{21}H_{40}O_3 = C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Blättchen. F: 49–50°. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser (KLING, A. ch. [8] 5, 486).

Distearat eines Anhydrids der d-Glykose  $C_{42}H_{78}O_7 = (C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O)_2 C_6H_6O(OH)_2$ . B. Aus wasserfreier Glykose und Stearinsäure bei 120° (BERTHELOT, A. ch. [3] 60, 96). — Wachsartig. Löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht in Äther. — Reduziert FEHLING'sche Lösung.

Stearinsäureanhydrid  $C_{36}H_{70}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{16} \cdot CH_3$ . B. Durch 6-stündiges Erhitzen von Stearinsäure mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenem Rohr auf 150° (ALBITZKI, H. 31, 103; C. 1899 I, 1070). Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf Natriumstearat in Benzolsuspension (BECKMANN, J. pr. [2] 55, 17). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Natriumstearat (BÉHAL, A. ch. [7] 19, 281). — F: 72° (B.), 71–77° (A.).

Borsäure-stearinsäure-anhydrid  $C_{54}H_{106}O_6B = (C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot O)_3B$ . B. Aus Stearinsäure und Borsäureessigsäureanhydrid (PICTET, GELEZNOFF, B. 36, 2224). — Weiße Krystalle. F: 73°. Leicht löslich.

Octadecanoylchlorid, Stearinsäurechlorid, Stearoylchlorid, Stearylchlorid  $C_{18}H_{35}OCl = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot COCl$ . Darst. Man bringt äquivalente Mengen Stearinsäure und Phosphorpentachlorid zusammen, erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade und destilliert dann das gebildete Phosphoroxychlorid im Vakuum ab (KRAFFT, BÜRGER, B. 17, 1378, 1379). — Krystallmasse. F: 23°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 215° bei 15 mm (K., B.). — Reagiert mit Natriumazid in Benzol unter Bildung von n-Heptadecylisocyanat (SCHRÖTER, B. 42, 3359). Liefert mit  $\alpha$ -Chlorhydrin  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol- $\alpha$ -stearat (GRÜN, v. SKOPNIK, B. 42, 3757). Gibt mit Glycerin- $\alpha$ -laurin- $\alpha'$ -myristin Glycerin- $\alpha$ -laurin- $\alpha'$ -myristin- $\beta$ -stearin (G., v. S., B. 42, 3756). Liefert in  $1\frac{1}{2}$ -fachem Überschuß mit  $\alpha,\alpha'$ -Dilaurin Glycerin- $\alpha$ -laurin- $\alpha'$ - $\beta$ -distearin und Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -dilaurin- $\beta$ -stearin (G., SCHACHT, B. 40, 1790).

Octadecanamid, Stearinsäureamid  $C_{18}H_{37}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Stearinsäure durch Erhitzen mit gasförmigem Ammoniak unter Druck (Chem. Werke Hansa, D. R. P. 189477; C. 1908 I, 320). Beim Erhitzen von stearinsäurem Ammonium auf 230° (A. W. HOFMANN, B. 15, 984). Durch Erhitzen von Stearinsäureäthylester mit wäßr. Ammoniak auf 180° (H.; vgl. CARLET, J. 1859, 367). Durch Eintropfen von rohem Stearinsäurechlorid in Ammoniak (ASCHAN, B. 31, 2349; vgl. TURPIN, B. 21, 2186). Durch Erhitzen von Stearinsäure mit Benzoylchlorid auf 110–120° und nachfolgende Behandlung des Reaktionsproduktes mit Ammoniak in Gegenwart von Natronlauge (ORTON, Soc. 79, 1356). Beim Erhitzen von Hexadecylmalonamidsäure  $C_{16}H_{33} \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$  auf 130–150° (HELL, SADOWSKY, B. 24, 2781). — F: 108,5–109° (KRAFFT, STAUFFER, B. 15, 1730). Kp<sub>12</sub>: 250–251° (teilweise Zers.) (EITNER, WETZ, B. 26, 2840); Kp<sub>0</sub>: 168–169° (KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1324). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, Äther, Chloroform (MÜLLER-JACOBS, Z. Ang. 18, 1142). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol prim.-n-Octadecylalkohol (SCHEUBLE, LÖBL, M. 25, 348). — Verwendung zur Leimung des Papiers: MÜLLER-JACOBS, Z. Ang. 18, 1142.

Steariniminoäthyläther  $C_{20}H_{41}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot C(NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . —  $C_{20}H_{41}ON + HCl$ . Kleine Blättchen. Schmilzt unter Zerfall bei 85°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 32).

Steariniminoisobutyläther  $C_{22}H_{45}ON = C_{17}H_{35} \cdot C(NH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . —  $C_{22}H_{45}ON + HCl$ . F: 77–78° (EITNER, WETZ, B. 26, 2840).

Octadecannitril, Stearinsäurenitril, Stearonitril  $C_{18}H_{35}N = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CN$ . B. Aus Stearinsäureamid und Phosphorsäureanhydrid (KRAFFT, STAUFFER, B. 15, 1730). — F: 41° (K., St.). Kp<sub>100</sub>: 274,5° (K., St.); Kp<sub>13</sub>: 214°; Kp<sub>0</sub>: 128° (K., WEILANDT, B. 29, 1324). D<sub>4</sub>: 0,8178 (flüssig); D<sub>25</sub>: 0,8149; D<sub>20</sub>: 0,7790 (K., St.). —  $(C_{18}H_{35}N)_2 + HBr$ . F: 88,5–89,5° (EITNER, WETZ, B. 26, 2847).

**Octadecanamidin, Stearinsäureamidin, Stearamidin**  $C_{18}H_{38}N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . Krystallmasse (aus Äther). F:  $85^\circ$  (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 131). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Äther und Benzol. —  $C_{18}H_{38}N_2 + HCl$ . Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol). F:  $220^\circ$  (P.),  $244-245^\circ$  (Zers.) (EITNER, WETZ, B. 26, 2843). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Wasser (E., W.). —  $C_{18}H_{38}N_2 + HNO_3$ . Atlasglänzende Blättchen. F:  $80^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (P.). —  $2C_{18}H_{38}N_2 + 2HCl + PtCl_4$  (P.). —  $3C_{18}H_{38}N_2 + 4HCl + 2PtCl_4$ . Gelbe Nadeln (P.).

**Stearhydroxamsäure** bzw. **Stearhydroximsäure**  $C_{18}H_{37}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$ . B. Durch Behandlung von Tristearin mit Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung (MORELLI, R. A. L. [5] 17 II, 76). — Krystalle (aus Alkohol). F:  $104^\circ$ . Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, noch schwerer in Äther. — Die alkoholische Lösung gibt mit  $FeCl_3$  eine Rotviolett-färbung.

**Octadecanamidoxim, Stearamidoxim**  $C_{18}H_{38}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ . B. Durch Digerieren von Stearinsäurenitril mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat (EITNER, WETZ, B. 26, 2845). — F:  $106-106,5^\circ$ .

**Stearamidoximschweflige Säure**  $C_{18}H_{35}O_3N_2S = C_{17}H_{35} \cdot C(NH_2) : N \cdot O \cdot SO_2H$  (?). B. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von Stearamidoxim in Benzol (EITNER, WETZ, B. 26, 2845). — Krystallpulver. Unbeständig.

#### Substitutionsprodukte der Stearinsäure.

**9- oder 10-Chlor-octadecansäure-(1), 9- oder 10-Chlor-heptadecan- $\alpha$ -carbonsäure, 9- oder 10-Chlor-stearinsäure**  $C_{18}H_{35}O_2Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CHCl \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CHCl \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO_2H$ . B. Man sättigt eine Lösung von 1 Tl. Elaidinsäure oder Ölsäure in 4 Tln. Eisessig bei  $0^\circ$  mit trockenem Chlorwasserstoff (PIOTROWSKI, B. 23, 2532), erhitzt 7 Stunden auf  $150^\circ$  und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser (ALBITZKY, Jk. 31, 100; C. 1899 I, 1070). — Feine Nadeln (aus heißem Alkohol). F:  $38^\circ$  (P.),  $38-41^\circ$  (A.). Die geschmolzene Säure geht beim Abkühlen in eine Modifikation vom Schmelzpunkt  $22^\circ$  über, welche sich nur allmählich in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt. — Durch Einw. von KOH erhält man Oxystearinsäure (F:  $83-87^\circ$ ).

**9.10-Dichlor-octadecansäure-(1), 9.10-Dichlor-heptadecan- $\alpha$ -carbonsäure, 9.10-Dichlor-stearinsäure**  $C_{18}H_{34}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot [CH_2]_{7} \cdot CO_2H$ . B. Beim Einleiten von 1 Mol.-Gew. Chlor in eine Lösung von Elaidinsäure in Chloroform (PIOTROWSKI, B. 23, 2531). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $32^\circ$ . Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. —  $Ca(C_{18}H_{33}O_2Cl_2)_2$ . Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther.

**Methylester**  $C_{19}H_{36}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot [CH_2]_{7} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von 9.10-Dichlor-stearinsäure (PIOTROWSKI, B. 23, 2531). — Nadelchen.

**2-Brom-octadecansäure-(1),  $\alpha$ -Brom-heptadecan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Brom-stearinsäure**  $C_{18}H_{35}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Stearinsäure durch Brom und Phosphor (HELL, SADOMSKY, B. 24, 2390; vgl. OUDEMANS, J. 1863, 334; KRAFFT, BEDDIES, B. 25, 482; PONZIO, G. 34 II, 79). — Glänzende Nadeln oder vierseitige Tafeln (aus Ligroin). F:  $60^\circ$  (H., S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (H., S.). — Reagiert mit alkoholischer Kalilauge unter Bildung von  $\alpha$ -Oxy-stearinsäure und Octadecen-(2)-säure-(1) (LE SUEUR, Soc. 85, 1711).

**Äthylester**  $C_{20}H_{39}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-stearinsäure durch Erwärmen mit Alkohol und Chlorwasserstoff (HELL, SADOMSKY, B. 24, 2391). Durch Einw. von Alkohol auf das Reaktionsprodukt aus Stearinsäure, Brom und Phosphor (AUWERS, BERNHARDT, B. 24, 2227). — F:  $33-34,5^\circ$  (A., B.),  $35-36^\circ$  (H., S.). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin (A., B.).

**3-Brom-octadecansäure-(1),  $\beta$ -Brom-heptadecan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Brom-stearinsäure**  $C_{18}H_{35}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Octadecen-(2)-säure-(1)  $C_{18}H_{31} \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  beim Erhitzen mit Bromwasserstoff in Eisessig-Lösung im Einschmelzrohr bei  $100^\circ$  (PONZIO, G. 35 II, 570). — Blättchen (aus Petroläther). F:  $54^\circ$ . — Gibt mit alkoholischer Kalilauge Octadecen-(2)-säure-(1) und  $\beta$ -Oxy-stearinsäure.

**9- oder 10-Brom-octadecansäure-(1), 9- oder 10-Brom-heptadecan- $\alpha$ -carbonsäure, 9- oder 10-Brom-stearinsäure**  $C_{18}H_{35}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{16} \cdot CHBr \cdot [CH_2]_{7} \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CHBr \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO_2H$ .

$[CH_2]_7 \cdot CHBr \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Ölsäure oder Elaidinsäure und Bromwasserstoff in Eisessig-Lösung (PROTROWSKI, *B.* 23, 2532). Aus Ölsäure, Metallbromid und einer starken Säure (BAYER & Co., D. R. P. 186740; *C.* 1907 II, 1030). — F: 41° (P.).

**2.3-Dibrom-octadecansäure-(1),  $\alpha,\beta$ -Dibrom-heptadecan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha,\beta$ -Dibrom-stearinsäure**  $C_{18}H_{34}O_2Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Octadecen-(2)-säure-(1) und Brom bei mehrtägigem Stehen (PONZIO, *G.* 35 II, 570; vgl. *P.*, *G.* 34 II, 85). — Prismen (aus Petroläther). F: 72°. Löslich in organischen Solvenzien.

**9.10-Dibrom-octadecansäuren-(1),  $\beta,\iota$ -Dibrom-heptadecan- $\alpha$ -carbonsäuren,  $\beta,\iota$ -Dibrom-stearinsäuren**  $C_{18}H_{34}O_2Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ .

a) Flüssige  $\beta,\iota$ -Dibrom-stearinsäure, Ölsäure-dibromid  $C_{18}H_{34}O_2Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Ölsäure und Brom unter Kühlung (OVERBECK, *A.* 140, 42). — Schweres gelbes Öl. — Alkoholische Kalilauge zerlegt die Säure schon in der Kälte in HBr und (nicht rein erhaltene) Bromölsäure  $C_{18}H_{33}O_2Br$  (O.). Beim Erhitzen mit 4 Mol.-Gew. alkoholischen Kalis auf 100° entsteht Stearölsäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C:C \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$  (O.). Mit Silberoxyd und Wasser gekocht, gibt Dibromstearinsäure Oxyölsäure  $C_{18}H_{32}O_3$  (BURG, *J. pr.* [1] 93, 227) und hochschmelzende Dioxystearinsäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$  (O., *A.* 140, 70, 72).

b)  $\beta,\iota$ -Dibrom-stearinsäure vom Schmelzpunkt 27°, Elaidinsäure-dibromid  $C_{18}H_{34}O_2Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Elaidinsäure und Brom (BURG, *J. pr.* [1] 93, 227; OVERBECK, *A.* 140, 62), zweckmäßig in Kohlenstofftetrachlorid (ALBITZKY, *J. pr.* [2] 67, 306). — Krystallinisch. F: 27°. — Geht durch Natriumamalgam wieder in Elaidinsäure über (B.). Alkoholisches Kali wirkt erst bei höherer Temperatur (150–180°) ein und liefert Stearölsäure (O.). Einw. von essigsäuren Salzen (Bildung von Bis-acetoxystearinsäure) und darauffolgende Verseifung mit Alkali führt zur Bildung eines Gemisches von niedrigschmelzender und hochschmelzender Dioxystearinsäure (A.).

**Bis- $[\beta,\iota$ -dibrom-stearoyl]-glycerin-phosphorsäure**  $C_{39}H_{73}O_8Br_4P = (CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot O)_2C_3H_5 \cdot O \cdot PO(OH)_2$ . *B.* Aus Bis-dibromstearoyl-glycerin (erhalten aus Diolein durch Bromieren) und Phosphorpentoxyd unter Zusatz von Wasser (ULZER, BATIK, D. R. P. 193189; *C.* 1908 I, 997). — Bräunliche butterähnliche Masse.

**10.11-Dibrom-octadecansäure-(1),  $\iota,\kappa$ -Dibrom-heptadecan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\iota,\kappa$ -Dibrom-stearinsäure, Isoölsäure-dibromid**  $C_{18}H_{34}O_2Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von (1 Mol.-Gew.) Isoölsäure (F: 44–45°) (S. 471) und (2 Mol.-Gew.) Brom (M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW, *J. pr.* [2] 37, 275). — Schweres Öl. — Wird durch Zink und Salzsäure wieder zu Isoölsäure reduziert. Beim Erhitzen mit Silberoxyd entsteht die bei 77–78° schmelzende Dioxystearinsäure.

**6.6.7.7-Tetrabrom-octadecansäure-(1),  $\epsilon,\epsilon,\zeta,\zeta$ -Tetrabrom-heptadecan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\epsilon,\epsilon,\zeta,\zeta$ -Tetrabrom-stearinsäure, Taririnsäure-tetrabromid**  $C_{18}H_{32}O_2Br_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CBr_2 \cdot CBr_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. ARNAUD, *C. r.* 134, 842. — *B.* Aus Taririnsäure mit berechneter Menge Brom (A., *Bl.* [3] 7, 234). — F: 125° (A., *C. r.* 114, 80; *Bl.* [3] 7, 234).

**9.9.10.10-Tetrabrom-octadecansäure-(1),  $\beta,\beta,\iota,\iota$ -Tetrabrom-heptadecan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta,\beta,\iota,\iota$ -Tetrabrom-stearinsäure, Stearölsäure-tetrabromid**  $C_{18}H_{32}O_2Br_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CBr_2 \cdot CBr_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Stearölsäure und Brom an der Sonne (OVERBECK, *A.* 140, 56). — Blättrige Krystalle (aus Alkohol). F: 70°.

**$\alpha$ -Mono- $[\beta,\beta,\iota,\iota$ -tetrabrom-stearoyl]-glycerin**  $C_{21}H_{38}O_4Br_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CBr_2 \cdot CBr_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus dem Monostearölsäurederivat des Glycerins  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C:C \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  und 4 At.-Gew. Brom (in  $CS_2$ ) in direktem Sonnenlicht (QUENSELL, *B.* 42, 2449). — Öl. Zersetzt sich beim Stehen oder Erwärmen unter Bräunung und Abscheidung von Brom.

**9.10.12.13-Tetrabrom-octadecansäure-(1),  $\beta,\iota,\lambda,\mu$ -Tetrabrom-heptadecan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta,\iota,\lambda,\mu$ -Tetrabrom-stearinsäure, Linölsäure-tetrabromid**  $C_{18}H_{32}O_2Br_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl.: GOLDSOBEL, *Ch. Z.* 30, 825. — *B.* Beim Eintropfen von Brom in eine schneegekühlte Eisessiglösung von Linölsäure (HAZURA, *M.* 8, 149); desgleichen in Petroläther- oder Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (ROLLETT, *H.* 62, 414). Aus Eläomargarinsäure und Brom in Eisessig (KAMETAKA, *Soc.* 83, 1043). — Blättchen (aus Eisessig). F: 114–115° (HA.), 113,4° (HEHNER, MITCHELL, *C.* 1899 I, 382). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol (M.). Löslichkeit in Petroläther: FARNSTEINER, *C.* 1899 I, 547. — Wird durch Sn und HCl in alkoholischer Lösung wieder in Linölsäure umgewandelt (HA., *M.* 8, 151). Nimmt kein Brom auf (HA., *M.* 8, 263). Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich (HA., *M.* 8, 150).

**Ölige Tetrabromstearinsäure aus Linolsäure**  $C_{18}H_{32}O_2Br_4$  (vielleicht stereoisomer mit der  $\delta, \epsilon, \lambda, \mu$ -Tetrabromstearinsäure vom Schmelzpunkt 114–115°). *B.* Aus Linolsäure und Brom in Petroläther oder Äther, neben dem bei 114–115° schmelzenden Linolsäure-tetrabromid (ROLLETT, *H.* 62, 417). — Dickes Öl. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und methylalkoholischer Salzsäure Linolsäure.

**Tetrabromstearinsäure, Telfairiasäure-tetrabromid**  $C_{18}H_{32}O_2Br_4$ . *B.* Durch Bromieren von Telfairiasäure in Eisessig (THOMS, *Ar.* 238, 54). — Krystalle. *F.*: 57–58°.

**Tetrabromstearinsäure**  $C_{18}H_{32}O_2Br_4$ . *B.* Aus der bei der Vakuum-Destillation von Ricinelaidsäure entstehenden Säure  $C_{18}H_{32}O_2$  (*F.*: 53–54°) (*S.* 497, No. 5) und Brom (MANGOLD, *M.* 15, 311). — Krystallkörner (aus Alkohol). *F.*: 80–81°.

**9.10.12.13.15.16-Hexabrom-octadecansäure-(1),  $\delta, \epsilon, \lambda, \mu, \xi, \sigma$ -Hexabrom-heptadecan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\delta, \epsilon, \lambda, \mu, \xi, \sigma$ -Hexabrom-stearinsäure, Hexabromid der natürlichen Linolensäure**  $C_{18}H_{30}O_2Br_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus den Leinölfettsäuren, welche man durch Verseifen von Leinöl mit alkoholischer Kalilauge, Zersetzung der Seife mit Salzsäure und Destillieren im hohen Vakuum erhält, durch Brom in Eisessig bei höchstens 10° (ERDMANN, BEDFORD, *B.* 42, 1329; vgl. HAZURA, *M.* 8, 268). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol) (*H.*). *F.*: 180–181° (HEHNER, MITCHELL, *C.* 1899 I, 382; ROLLETT, *H.* 62, 423), 179° (*E., B.*), 177° (*HA.*). Sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Benzol (*HA.*). — Gibt mit geraspeltm Zink in siedendem Alkohol ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linolensäure (*E., B., B.* 42, 1333; vgl. *HA., M.* 8, 266). —  $KC_{18}H_{29}O_6Br_2$ . Krystallpulver (*E., B.*). —  $Ba(C_{18}H_{29}O_6Br_2)_2$  (*E., B.*).

**Äthylester**  $C_{20}H_{34}O_2Br_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man erwärmt die Hexabromstearinsäure mit Thionylchlorid und kocht das erhaltene Chlorid mit Alkohol (ERDMANN, BEDFORD, *B.* 42, 1330). Man esterifiziert die rohen Leinölfettsäuren durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure, reinigt die Ester durch Destillation im hohen Vakuum und bromiert in Eisessig bei höchstens 10° (*E., B.*). — Krystalle (aus Essigester). *F.*: 151,5–152,5°. — Gibt mit geraspeltm Zink in siedendem Alkohol ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linolensäureäthylester.

**2-Jod-octadecansäure-(1),  $\alpha$ -Jod-heptadecan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Jod-stearinsäure**  $C_{18}H_{35}O_2I = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CHI \cdot CO_2H$ . *B.* Man kocht  $\alpha$ -Brom-stearinsäure mit Kaliumjodid in Alkohol (PONZIO, *G.* 34 II, 80). — Blättchen. *F.*: 66°. Leicht löslich in Alkohol und Petroläther in der Wärme, leicht löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte.

**10-Jod-octadecansäure-(1),  $\iota$ -Jod-heptadecan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\iota$ -Jod-stearinsäure**  $C_{18}H_{35}O_2I = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CHI \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von Dioxystearinsäure (*F.*: 136,5°) mit Phosphortriodid und etwas Wasser (*A. SAIZEW, J. pr.* [2] 33, 308), ebenso aus  $\iota$ -Oxy-stearinsäure (SSABANEJEW, *JK.* 18, 45; *A. SAIZEW, J. pr.* [2] 33, 310; *M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW, J. pr.* [2] 35, 378), ebenso aus Ölsäure (*M. S., C. S., A. S., J. pr.* [2] 35, 384). — Zähes Öl. — Wird durch Kochen mit Zink und alkoholischer Salzsäure zu Stearinsäure reduziert (*A. S., J. pr.* [2] 33, 309; *M. S., C. S., A. S., J. pr.* [2] 35, 384). Silberoxyd wirkt leicht ein und erzeugt  $\iota$ -Oxy-stearinsäure (*A. S., J. pr.* [2] 33, 310). Alkoholisches Kali liefert KI, Ölsäure und Isoölsäure (*M. S., C. S., A. S., J. pr.* [2] 35, 386).

**11-Jod-octadecansäure-(1),  $\kappa$ -Jod-stearinsäure**  $C_{18}H_{35}O_2I = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CHI \cdot [CH_2]_9 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Isoölsäure (*F.*: 44°) (*S.* 471) durch Erwärmen mit Phosphortriodid und etwas Wasser (*M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW, J. pr.* [2] 37, 276). — Dickes Öl. — Wird durch Zink und alkoholische Salzsäure zu Stearinsäure reduziert. Silberoxyd wirkt erst bei starkem Erwärmen ein und erzeugt  $\kappa$ -Oxy-stearinsäure. Durch alkoholisches Kali entsteht nur Isoölsäure (*F.*: 44°).

**Distearat-chlorjodstearat des Glycerins, „Oleodistearin-chlorojodid“**  $C_{57}H_{108}O_6ClI = C_{17}H_{33}ClI \cdot CO \cdot O \cdot C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})_2$ . *B.* Aus dem im Mkanifett vorkommenden Glycerindistearin-olein (Oleodistearin) mit HÜBLscher oder WALLERScher Lösung in Chloroform oder mit alkoholischer Chlorjodlösung (HENRIQUES, KÜNNE, *B.* 32, 390). — Nadelchen (aus Äther-Alkohol). *F.*: 44,5–45,5°; Schmelzpunkt der geschmolzenen und wieder erstarrten Verbindung: 41,5–42,5°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Essigester, sehr wenig in Alkohol. — Beständig beim Kochen mit Säuren. Durch 24-stündiges Kochen mit alkoholischer *n*-Kalilauge wird fast alles Jod, jedoch nur wenig Chlor herausgelöst; ebenso wird durch konz. Schwefelsäure zunächst das Jod herausgenommen. Durch 1-stündiges Kochen mit Anilin oder Chinolin oder Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° wird unter Rückbildung von Oleodistearin alles Halogen entfernt.

**Distearat-chlorjodstearat des Glycerins**, „Elaidodistearin-chlorojodid“  $C_{57}H_{108}O_6ClI = C_{17}H_{33}ClI \cdot CO \cdot O \cdot C_9H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})_2$ . *B.* Aus Elaidodistearin (erhalten mit salpetriger Säure aus dem im Mkanifett vorkommenden Oleodistearin) mit Chlorjod oder HÜBLscher Lösung in Alkohol (HENRIQUES, KÜNNE, *B.* 32, 393). — F: 57–58°.

**Bis-[dijodstearat]-phosphat des Glycerins**, **Bis-[dijodstearoyl]-glycerinphosphorsäure**  $C_{39}H_{73}O_8I_4 = (C_{17}H_{33}I_2 \cdot CO \cdot O)_2C_9H_5 \cdot O \cdot PO(OH)_2$ . *B.* Aus Bis-[dijodstearoyl]-glycerin (erhalten aus Dijodstearinsäure und Glycerin) und Phosphorpentoxyd unter Zusatz von Wasser (ULZER, BATIK, D. R. P. 193189; *C.* 1908 I, 997). — Braune Fettmasse.

**Nitro-stearinsäure**  $C_{18}H_{35}O_4N = C_{17}H_{34}(NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei zweitägigem Kochen von 100 g Stearinsäure mit 1,5 l Eisessig und 250–300 g Salpetersäure (D: 1,48), neben Sebacinsäure, Korksäure und Adipinsäure (CLAUS, PFEIFFER, *J. pr.* [2] 43, 161; vgl. CHAMPION, PELLET, *Bl.* [2] 24, 449). Man gießt in viel Wasser, kocht das gefällte Öl wiederholt mit Wasser aus und löst es dann in wenig Alkohol; beim Verdunsten scheidet sich zunächst etwa beigemengte Stearinsäure aus. — Gelblich-weiße Masse. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. — Wird durch salzsaures Zinnchlorür oder durch Natriumamalgam in Ammoniak und Stearinsäure gespalten (C., Pf., *J. pr.* [2] 43, 175). —  $Na_2C_{18}H_{33}O_4N$ . Gelbrotes Pulver (aus Alkohol) mit ca.  $\frac{1}{2}$  Mol. Alkohol (C., Pf., *J. pr.* [2] 43, 166). —  $K_2C_{18}H_{33}O_4N$ . Rotes Pulver, in Alkohol nicht leicht löslich (C., Pf.). —  $K_2C_{18}H_{33}O_4N + KHCO_3$ . Rotes hygroskopisches Pulver (C., Pf.). —  $Cu(C_{18}H_{34}O_4N)_2$ . Dunkelgrün, amorph, leicht löslich in Chloroform (C., Pf.). —  $CuC_{18}H_{33}O_4N + \frac{1}{2}H_2O$ . Hellgrünes Pulver (C., Pf.). —  $SrC_{18}H_{33}O_4N$ . Gelbes Pulver (C., Pf.).

**2. 9-Methylsäure-heptadecan**, **n-Heptadecan-1-carbonsäure**, **Di-n-octyl-essigsäure**  $C_{18}H_{36}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Di-n-octyl-malonsäure (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 165). Beim Kochen von Di-n-octyl-acet-essigester mit 3 Tln. Kali und  $\frac{3}{4}$  Tln. Wasser (GUTHZEIT, *A.* 204, 11). — Warzen oder Blättchen (aus Alkohol). F: 38,5° (G.), 39° (C., B.).  $Kp_{100}$ : 270–275° (G.).  $Kp$ : oberhalb 300° (B., C.). Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol (G.). —  $AgC_{18}H_{35}O_2$ . Dicker Niederschlag; etwas löslich in Alkohol und noch mehr in Äther (G.). —  $Ba(C_{18}H_{35}O_2)_2$ . Nadeln (aus absolutem Alkohol) (G.).

**Äthylester**  $C_{20}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff (GUTHZEIT, *A.* 204, 13). — Flüssig.  $Kp_{100}$ : 275–280°.

**3 Neurostearinsäure**  $C_{18}H_{36}O_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Phrenosin mit 3%iger Schwefelsäure auf 130° (THUDICHUM, *J. pr.* [2] 25, 25) oder beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure (TH., *J. pr.* [2] 53, 82). — Krystalle (aus Äther). F: 84°.

Die Säure ist vielleicht mit Cerebrinsäure (Syst. No. 4777) identisch (BETHE, *A. Pth.* 48, 80).

**Äthylester**  $C_{20}H_{40}O_2 = C_{17}H_{35} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Phrenosin mit schwefelsäurehaltigem Alkohol (THUDICHUM, *J. pr.* [2] 25, 27). — Krystalle. Läßt sich im Vakuum destillieren.

**4. Carbonsäure**  $C_{18}H_{36}O_2$  **aus Gehirn**. *V.* Im Pferdegehirn (BETHE, *A. Pth.* 48, 73). — Existiert in zwei Modifikationen: a) Baumartig gruppierte Nadeln (aus Alkohol), krystallwasserhaltig. F: 66°. b) Drusen, krystallwasserfrei, aus a durch Schmelzen erhalten. F: 66°. Beide Modifikationen sind in Äther leicht löslich.

**5. 1-Isostearinsäure**  $C_{18}H_{36}O_2$ . *B.* Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rotem Phosphor auf Licheterinsäure im geschlossenen Rohr bei 190–210°, Reduktion der Reaktionsmasse, die stark jodhaltig ist, mit Zinkstaub und Eisessig und Eingießen des Filtrats in kaltes Wasser (BÖHM, *Ar.* 241, 14). — Farblose, sechsseitige Tafeln (aus Eisessig). F: 49,5–50,5°; Erstarrungspunkt: 38–37°.  $Kp$ : etwa 200°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther, ziemlich löslich in Aceton und heißem Eisessig. Optisch inaktiv. — Beständig gegen alkalische Permanganatlösung und Brom. —  $NaC_{18}H_{35}O_2$ . Weiße Nadeln. Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, löslich in heißem Chloroform und heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. —  $AgC_{18}H_{35}O_2$ . Amorph. Unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und siedendem Chloroform. —  $Ba(C_{18}H_{35}O_2)_2$ . Amorph. Unlöslich in

Wasser, Äther, kaltem Chloroform, löslich in siedendem Alkohol und siedendem Chloroform, leicht löslich in Petroläther.

**Äthylester**  $C_{29}H_{40}O_2 = C_{17}H_{35} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\lambda$ -Isostearinsäurechlorid und Alkohol (BÖHME, *Ar.* 241, 19). — Gelbliche Flüssigkeit.

**Chlorid**  $C_{18}H_{35}OCl = C_{17}H_{35} \cdot COCl$ . *B.* Aus  $\lambda$ -Isostearinsäure und Phosphorpentachlorid (BÖHME, *Ar.* 241, 18). — Braune, dünne Flüssigkeit.

**19. Nonadecansäure, n-Octadecan- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_{19}H_{38}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von n-Octadecyleyanid mit alkoholischem Kali (SCHWEIZER, *Ar.* 222, 770). — Blättchen (aus Alkohol). *F*: 66,5°. *Kp*<sub>100</sub>: 297–298°. —  $Cu(C_{18}H_{37}O_2)_2$ . Krystalle (aus kochendem Alkohol). —  $AgC_{18}H_{37}O_2$ . Krystalle (aus kochendem Alkohol). —  $Ca(C_{18}H_{37}O_2)_2$ . Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol. —  $Ba(C_{18}H_{37}O_2)_2$ . Niederschlag, spurenweise in kochendem Alkohol löslich.

**20. Eikosansäure, n-Nonadecan- $\alpha$ -carbonsäure, Arachinsäure**  $C_{20}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{18} \cdot CO_2H$ . *V.* Frei und verestert in der Cascara sagrada (JOWETT, *C.* 1905 I, 388). In veresterter Form im Stamme von *Derris uliginosa* (POWER, *C.* 1903 I, 655), in der *Lippia scaberrima* (POWER, TUTIN, *Ar.* 245, 346). Als Glycerid im Makassaröl (THÜMMEL, KWASNIK, *Ar.* 229, 188), im Rüböl (in geringer Menge) (PONZIO, *J. pr.* [2] 48, 487; vgl. FANTO, STRITAR, *A.* 351, 342), im Erdnußöl (aus den Früchten von *Arachis hypogaea*) (GÖSSMANN, *A.* 89, 1; SCHWEIZER, *Ar.* 222, 757; KREILING, *B.* 21, 880), im Leinöl (in sehr geringer Menge) (HALLER, *C. r.* 146, 261), im Fett der Fruchtkerne von *Nephelium lappaceum* (Ostindien) (OUDEMANS, *J. pr.* [1] 99, 417; *Z.* 1867, 256; BACZEWSKI, *M.* 17, 528), im Kakaool (TRAUB, *Ar.* 221, 19), in *Micromeria Chamissonis* Greene (POWER, SALWAY, *Am. Soc.* 30, 257), in der Butter (HEINTZ, *Ann. d. Physik* 90, 146), im Fette von Dermoidzysten (v. ZEYNEK, *H.* 23, 45).

*B.* Beim Kochen von Octadecylacetessigester mit alkoholischer Kalilauge (SCHWEIZER, *J.* 1884, 1193; *Ar.* 222, 767). Beim Schmelzen von Brassidinsäure mit Ätzkali (G. GOLDSCHMIED, *J.* 1877, 728). Beim Schmelzen von Erucasäure mit Kalihydrat in sehr beträchtlicher Menge (FITZ, *B.* 4, 444). Bei Behandlung von Behenolsäure mit rauchender Salpetersäure in beträchtlicher Menge (GROSSMANN, *B.* 26, 644). — *Darst.* Man verseift Arachisöl durch Kochen mit Natronlauge, digeriert die mit Salzsäure freigemachten Fettsäuren mit 5–6 Th. kaltem Alkohol, preßt ab und krystallisiert den Rückstand mehrmals aus viel Alkohol um (GÖSSMANN, *A.* 89, 3). Zur Reinigung eignet sich die Überführung in den Äthylester (SCHWEIZER, *Ar.* 222, 759).

Kleine glänzende Blätter. *F*: 77° (BACZEWSKI, *M.* 17, 530), 75,5° (SCHWEIZER, *Ar.* 222, 762), 74,5–75° (GÖSSMANN, *A.* 89, 4). *Kp*: 328° (geringe Zers.) (H. MEYER, *M.* 22, 419). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol und heißem absolutem Alkohol (GROSSMANN, *B.* 26, 644). Molekulare Verbrennungswärme: 3025,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 107, 111).

**KC<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>.** Krystalle aus heißem Alkohol, Gallerte aus weniger Alkohol (SCHEVEN, GÖSSMANN, *A.* 97, 257). —  $Cu(C_{19}H_{39}O_2)_2$ . Blaugrünes krystallinisches Pulver (aus Alkohol) (SCH., *G.*, *A.* 97, 260). —  $AgC_{19}H_{39}O_2$ . Prismen aus siedendem Alkohol, in diesem ziemlich leicht löslich (SCH., *G.*, *A.* 97, 260). —  $Mg(C_{19}H_{39}O_2)_2$ . Krystallpulver (aus Alkohol), unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (SCH., *G.*, *A.* 97, 258). —  $Sr(C_{19}H_{39}O_2)_2$ . Krystallinisches Pulver, in siedendem Alkohol löslich (SCH., *G.*, *A.* 97, 259). —  $Ba(C_{19}H_{39}O_2)_2$ . Krystallpulver, schwer löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Wasser (SCH., *G.*, *A.* 97, 259).

**Methylester der Arachinsäure**  $C_{21}H_{42}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{18} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Arachinsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (SCHWEIZER, *Ar.* 222, 761; CALDWELL, *A.* 101, 97). Durch Kochen des Arachisöles mit HCl-haltigem Methylalkohol, neben anderen Produkten (HALLER, *C. r.* 144, 597). — Schuppen. *F*: 54,5° (C.; H.), 53° (SCH.). *Kp*<sub>100</sub>: 284° bis 286° (SCH., *Ar.* 222, 768). Zersetzt sich beim Destillieren unter normalem Druck (SCH.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (C.).

**Äthylester**  $C_{23}H_{44}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{18} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystallmasse. *F*: 50° (GÖSSMANN, *A.* 89, 10; CALDWELL, *A.* 101, 98), 49,5° (SCHWEIZER, *Ar.* 222, 761). *Kp*<sub>100</sub>: 295–297° (SCH., *Ar.* 222, 769).

**Isomylester**  $C_{26}H_{50}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{18} \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . Schuppen. *F*: 44,8–45° (CALDWELL, *A.* 101, 99).

**Monoarachinat des Glycerins, Glycerinmonoarachin, Monoarachin**  $C_{23}H_{44}O_4 = C_{19}H_{39} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $CH_2(OH) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{19}H_{39}) \cdot CH_2 \cdot OH$  oder Ge-

misch beider. *B.* Durch 8-stündiges Erhitzen von Arachinsäure mit Glycerin auf 180° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 355). — Körner (aus Äther). Fast unlöslich in kaltem Äther.

*α,α'*-Diarachinat des Glycerins, Glycerin-*α,α'*-diarachin, *α,α'*-Diarachin  $C_{43}H_{84}O_5 = C_{19}H_{39} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{19}H_{39}$ . *B.* Man löst Glycerin in der 4-fachen Menge konz. Schwefelsäure, fügt nach 15 Minuten die berechnete Menge Arachinsäure, gelöst in der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge konz. Schwefelsäure, hinzu und erhitzt 3 Stunden auf 70° (GRÜN, *B.* 38, 2286). — Weiße Kryställchen. *F.* 75°. Leicht löslich in Chloroform.

Glycerindiarachin  $C_{43}H_{84}O_5 = (C_{19}H_{39} \cdot CO \cdot O)_2 C_3H_5 \cdot OH$  von ungewisser Konstitution und fraglicher Einheitlichkeit. *B.* Durch 6-stündiges Erhitzen von Glycerin mit Arachinsäure auf 200–230° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 357). Durch 8-stündiges Erhitzen von Monoarachin mit Arachinsäure und einer Spur Wasser auf 200–230° (*B.*). — Körner. *F.* 75°. Fast unlöslich in kaltem Äther, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff.

Triarachinat des Glycerins, Glycerin-triarachin, Triarachin  $C_{63}H_{122}O_6 = C_{19}H_{39} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{19}H_{39}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{19}H_{39}$ . *V.* Im Makassaröl (THÜMMEL, KWASNIK, *Ar.* 229, 193). Siehe ferner S. 389 das Vorkommen von Arachinsäure. — *B.* Durch 8–10-stündiges Erhitzen von Diarachin mit 15–20 Tln. Arachinsäure auf 200–220° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 359; vgl. SCHEVEN, GÖSSMANN, *A.* 97, 264). — *F.* 72,2° (*T.*, *K.*). Sehr wenig löslich in Äther (*B.*).

Gemischtes Anhydrid der Essigsäure und Arachinsäure, Essigsäure-arachinsäure-anhydrid  $C_{22}H_{42}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{18} \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Kaliumarachinat mit Acetylchlorid (TASSINARI, *G.* 8, 306; *B.* 11, 2031; vgl. HENLE, *A.* 348, 19). — Schuppen (aus Äther). *F.* 60° (*T.*). — Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt (*T.*).

Gemischtes Anhydrid der Isovaleriansäure und Arachinsäure, Isovaleriansäure-arachinsäure-anhydrid  $C_{25}H_{48}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_{18} \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *F.* 68° (TASSINARI, *G.* 8, 306; *B.* 11, 2031; vgl. HENLE, *A.* 348, 19).

Eikosanoylchlorid, Arachinsäurechlorid  $C_{20}H_{39}OCl = CH_3 \cdot [CH_2]_{18} \cdot COCl$ . *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf Arachinsäure (H. MEYER, *M.* 22, 419; vgl. TASSINARI, *G.* 8, 306; *B.* 11, 2031). — Schuppen (aus Äther). *F.* 66–67° (*T.*), 65° (*M.*). Sehr unbeständig (*T.*).

Eikosanamid, Arachinsäureamid  $C_{20}H_{41}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{18} \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Arachinsäurechlorid mit Ammoniak (FILETT, PONZIO, *G.* 23 II, 391). Aus Arachinsäuremethylester und wäBr. Ammoniak (H. MEYER, *M.* 27, 43). Aus Erdnußöl mit alkoholischem Ammoniak (SCHEVEN, GÖSSMANN, *A.* 97, 262). — Feine glänzende Nadeln (aus Alkohol). *F.* 108° (*F.*, *P.*, *G.* 23 II, 391; *P.*, *J. pr.* [2] 48, 488; BACZEWSKI, *M.* 17, 545). Unlöslich in Äther und Ligroin.

2-Brom-eikosansäure-(1), *α*-Brom-n-nonadecan-*α*-carbonsäure, *α*-Brom-arachinsäure  $C_{20}H_{39}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Arachinsäure mit amorphem Phosphor und Brom; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (BACZEWSKI, *M.* 17, 530). — Kryställchen (aus Ligroin). *F.* 62–64°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Chloroform. —  $NaC_{20}H_{38}O_2Br$  (bei 100°). Nadeln (aus Alkohol). —  $Cu(C_{20}H_{38}O_2Br)_2$  (bei 100°). Hellblau. Schwer löslich in Alkohol. Färbt sich bei 100° grasgrün. —  $AgC_{20}H_{38}O_2Br$  (bei 100°). Pulver. Sehr wenig löslich in Alkohol. Zersetzt sich bald am Sonnenlichte. —  $Ca(C_{20}H_{38}O_2Br)_2$  (bei 100°). Krystallpulver, in Alkohol löslich.

Methylester  $C_{21}H_{41}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus absolutem Methylalkohol). *F.* 33–35° (BACZEWSKI, *M.* 17, 531).

Äthylester  $C_{22}H_{43}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Mikroskopische Nadelchen (aus Alkohol). *F.* 37–39° (*B.*, *M.* 17, 531). Sehr leicht löslich in Äther und Ligroin.

2-Jod-eikosansäure-(1), *α*-Jod-n-nonadecan-*α*-carbonsäure, *α*-Jod-arachinsäure  $C_{20}H_{39}O_2I = CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot CHI \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 5-stündigem Kochen von 2 g *α*-Brom-arachinsäure mit 1 g KI und Alkohol (BACZEWSKI, *M.* 17, 533). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). *F.* 70°.

Nitro-arachinsäure  $C_{20}H_{39}O_4N = C_{19}H_{39}(NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Zusammenmischen von Arachinsäure mit Salpeter und Schwefelsäure (TASSINARI, *G.* 8, 307; *B.* 11, 2031). — *F.* 70°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther. — Wird von Zinnchlorür zu einer Aminoarachinsäure reduziert.

**21. Dokosansäure, n-Heneikosan- $\alpha$ -carbonsäure, Behensäure**  $C_{22}H_{44}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{20} \cdot CO_2H$ . V. Als Glycerid im Behenöl (aus dem Samen von *Moringa oleifera*) (VÖLCKER, A. 64, 342), im Fett der Samen von *Erythrina Hypaphorus subumbrans* (N. H. COHEN, C. 1909 II, 1576), in *Micromeria Chamissonis* Greene (POWER, SALWAY, Am. Soc. 30, 256). — B. Durch Schütteln von Erucasäure (in ätherischer Lösung) mit Platinschwarz in einer Wasserstoff-Atmosphäre (VAVON, C. r. 149, 999). Aus Erucasäure durch elektrolitische Reduktion an platinirten Platinkathoden (BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 187788; C. 1907 II, 1287). Durch Erhitzen von Erucasäure mit Jod auf 270° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Zink und Salzsäure (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 42, 379; vgl. DE WILDE, REYCHLER, Bl. [3] 1, 296), bezw. durch Reduktion von Jodbehensäure in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure und Verseifung etwa entstandenen Esters mit Kalilauge (TALANZEW, J. pr. [2] 50, 72). — Nadeln. F: 84° (TALANZEW, H. 24, 503; J. pr. [2] 50, 72), 80–82° (POWER, SALWAY, Am. Soc. 30, 256), 77–78° (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 42, 379).  $Kp_{80}$ : 306° (ST., L., J. pr. [2] 42, 379). 100 Tle. Alkohol von 90° Tr. lösen bei 17° 0,102 Tle. Säure; 100 Tle. Äther lösen bei 16° 1,922 Tle. Säure (TALANZEW, J. pr. [2] 50, 72). Molekulare Verbrennungswärme: 3338,3 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 107; vgl. ST., L., J. pr. [2] 42, 379).

$NaC_{22}H_{43}O_2$  (VÖLCKER, A. 64, 344; TALANZEW, J. pr. [2] 50, 72). —  $AgC_{22}H_{43}O_2$  (T.). —  $Ba(C_{22}H_{43}O_2)_2$  (V.). —  $Zn(C_{22}H_{43}O_2)_2$  (T.). —  $Pb(C_{22}H_{43}O_2)_2$  (V.; STRECKER, A. 64, 346).

**Äthylester**  $C_{24}H_{48}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{20} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man leitet Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung von Behensäure (VÖLCKER, A. 64, 344). — Krystallinisch. F: 48° bis 49°.

**Dokosanamid, Behensäureamid**  $C_{22}H_{45}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{20} \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man erhitzt Behensäure mit  $PCl_5$  bis über 160° und versetzt nach Entfernung des  $POCl_3$  mit konz. Ammoniak (FILETI, PONZIO, G. 23 II, 392). — Tafeln (aus Alkohol). F: 111°.

**13.14-Dichlor-dokosansäuren-(1),  $\mu,\nu$ -Dichlor-heneikosan- $\alpha$ -carbonsäuren,  $\mu,\nu$ -Dichlor-behensäuren**  $C_{22}H_{42}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ .

a)  **$\mu,\nu$ -Dichlor-behensäure vom Schmelzpunkt 46°. Erucasäuredichlorid**  $C_{22}H_{42}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Erucasäure in Chloroform bei –18° (HOLT, B. 24, 4123). — Blättchen. F: 46°. Unlöslich in verdünntem Alkohol. — Beim Kochen mit Natriumamalgam (und Alkohol) entsteht Erucasäure; bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht daneben wenig Chlorbrassidinsäure. Überschüssiges alkoholisches Kali erzeugt bei 120–130° ausschließlich Chlorbrassidinsäure, bei 170° Behenolsäure.

**Methylester**  $C_{22}H_{44}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . F: 30,5° (HOLT).

b)  **$\mu,\nu$ -Dichlor-behensäure vom Schmelzpunkt 65°. Brassidinsäuredichlorid**  $C_{22}H_{42}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Aus Brassidinsäure, gelöst in Chloroform und Chlor bei –18° (HOLT, B. 24, 4123). — Blättchen. F: 65°. Unlöslich in verdünntem Alkohol. — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen Brassidinsäure und wenig Chlorerucasäure. Überschüssiges alkoholisches Kali erzeugt bei 130° ausschließlich Chlorerucasäure.

**Methylester**  $C_{22}H_{44}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . F: 42,5° (HOLT).

**13.13.14.14-Tetrachlor-dokosansäure-(1),  $\mu,\mu,\nu,\nu$ -Tetrachlor-heneikosan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\mu,\mu,\nu,\nu$ -Tetrachlor-behensäure, Behenolsäure-tetrachlorid**  $C_{22}H_{40}O_2Cl_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Bei 10-stündigem Kochen von Behenolsäure-tetrabromid mit  $HgCl_2$  und Alkohol (HOLT, B. 25, 2668). — Nadeln. F: 41°. — Wird von Natriumamalgam in Behenolsäure übergeführt.

**2-Brom-dokosansäure-(1),  $\alpha$ -Brom-heneikosan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Brom-behensäure**  $C_{22}H_{43}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{19} \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Man erwärmt 5 g Behensäure, 0,3 g roten Phosphor und 8 g Brom auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Bromwasserstoff-entwicklung und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (FILETI, G. 27 II, 298). — Kristalle (aus Alkohol). F: 70°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**Äthylester**  $C_{24}H_{47}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{19} \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-behensäure, Alkohol und Chlorwasserstoff (FILETI, G. 27 II, 299). — F: 49–51°.

**13- oder 14-Brom-dokosansäure-(1),  $\mu$ - oder  $\nu$ -Brom-heneikosan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\mu$ - oder  $\nu$ -Brom-behensäure**  $C_{22}H_{43}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CHBr \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHBr \cdot [CH_2]_{13} \cdot CO_2H$ . B. Aus Erucasäure in Eisessig durch Bromwasserstoffgas, neben Brassidinsäure (PONZIO, G. 35 II, 397; BAYER & Co., D. R. P. 186214; C. 1907 II, 956;

s. auch B. & Co., D. R. P. 186740; C. 1907 II, 1030). Aus Brassidinsäure und HBr (EPIFANOW, *JK.* 40, 134; C. 1908 I, 2019). — Prismen (aus Alkohol). F: 39–40° (P.), 32–33° (E.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, auch in Petroläther. — Bei der Einw. von Jodmetallen in Gegenwart von Eisessig entsteht Monojodbehensäure (B. & Co., D. R. P. 186214; C. 1907 II, 956). —  $Ca(C_{22}H_{43}O_2Br)_2$ . Farbloses geschmackfreies Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol (B. & Co., D. R. P. 187449; C. 1907 II, 1130).

**13.14-Dibrom-dokosansäuren,  $\mu$ , $\nu$ -Dibrom-heneikosan- $\alpha$ -carbonsäuren,  $\mu$ , $\nu$ -Dibrom-behensäuren**  $C_{22}H_{42}O_2Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ .

a)  **$\mu$ , $\nu$ -Dibrom-behensäure vom Schmelzpunkt 42–43°, Erucasäuredibromid**  $C_{22}H_{42}O_2Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Aus Erucasäure und Brom (HAUSKNECHT, A. 143, 40; OTTO, A. 135, 226). — Krystallwarzen; F: 42–43° (O.). — Geht mit Natriumamalgam in Erucasäure über (O.; HOLT, B. 24, 4125). Alkoholisches Kali erzeugt in der Kälte Brombrassidinsäure (HAU., A. 143, 50; HO., B. 24, 4128), bei 150° Behenolsäure (HO., B. 24, 4128). Beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser werden Oxyerucasäure und Dioxybehensäure gebildet (HAU., A. 143, 51). Einw. von Silberacetat und Verseifung der so gebildeten Bisacetoxystearinsäure mit Alkali führt zur Bildung eines Gemisches von Dioxybehensäure und Isodioxybehensäure (ALBITZKI, *J. pr.* [2] 67, 310). — Magnesiumsalz. Farbloses Pulver (BAYER & Co., D. R. P. 215008; C. 1909 II, 1907). — Calciumsalz („Sabromin“, vgl. BAYER & Co., C. 1908 II, 1122). Farbloses, geschmackloses, haltbares Pulver, in Wasser und Alkohol fast unlöslich (BAYER & Co., D. R. P. 215007; C. 1909 II, 1906). Wird als Ersatz der Alkalibromide therapeutisch verwendet (KALISCHER, C. 1908 II, 1696; RABOW, *Ch. Z.* 33, 440). — Strontiumsalz. Farbloses Pulver (BAYER & Co., D. R. P. 215009; C. 1909 II, 1907). —  $Ba(C_{22}H_{41}O_2Br)_2$ . Niederschlag (OTTO, A. 135, 228). —  $Pb(C_{22}H_{41}O_2Br)_2$ . Krystalle (aus viel heißem absolutem Alkohol) (O.).

b)  **$\mu$ , $\nu$ -Dibrom-behensäure vom Schmelzpunkt 54°, Brassidinsäuredibromid**  $C_{22}H_{42}O_2Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Aus Brassidinsäure und Brom (HAUSKNECHT, A. 143, 56). — Krystalle (aus Alkohol). F: 54° (HAU.). — Natriumamalgam erzeugt beim Kochen rasch Brassidinsäure (HOLT, B. 24, 4125). Kochende alkoholische Kalilösung ist ohne Wirkung (HAU.); bei 150° liefert sie Bromerucasäure, bei ca. 220° Behenolsäure (HO., B. 24, 4128). Verhält sich gegen Silberacetat ebenso wie Erucasäuredibromid (ALBITZKI, *J. pr.* [2] 67, 312).

c)  **$\mu$ , $\nu$ -Dibrom-behensäure vom Schmelzpunkt 44–46°, Isoerucasäuredibromid**  $C_{22}H_{42}O_2Br_2$ . B. Aus Isoerucasäure (S. 476) und Brom (ALEXANDROW, N. SAIZEW, *JK.* 24, 489; *J. pr.* [2] 49, 61; S., *J. pr.* [2] 50, 66). — F: 44–46°.

**Tribrom-behensäure**  $C_{22}H_{41}O_2Br_3$ . B. Aus Brombrassidinsäure und Brom (HAUSKNECHT, A. 143, 50; vgl. HOLT, B. 24, 4128). — F: 31–32°.

**13.13.14.14-Tetrabrom-dokosansäure-(1),  $\mu$ , $\mu$ , $\nu$ , $\nu$ -Tetrabrom-heneikosan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\mu$ , $\mu$ , $\nu$ , $\nu$ -Tetrabrom-behensäure**  $C_{22}H_{40}O_2Br_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CBr_2 \cdot CBr_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Aus Behenolsäure und Brom (HAUSKNECHT, A. 143, 45). — Blättchen (aus Alkohol). F: 77–78°. — Geht durch Natriumamalgam (und Alkohol) in Behenolsäure über.

**Methylester**  $C_{22}H_{42}O_2Br_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CBr_2 \cdot CBr_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Wachsartig. F: 29° (HOLT, B. 25, 965).

**13- oder 14-Jod-dokosansäure-(1),  $\mu$ - oder  $\nu$ -Jod-heneikosan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\mu$ - oder  $\nu$ -Jod-behensäure**  $C_{22}H_{43}O_4I = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CHI \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CHI \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Aus Erucasäure und phosphorfreiem Jodwasserstoff (BAYER & Co., D. R. P. 180087; C. 1907 I, 434; ALEXANDROW, N. SAIZEW, *JK.* 24, 490; *J. pr.* [2] 49, 58). Aus Erucasäure, Jodnatrium und trockenem Chlorwasserstoff in Ligroin (BAYER & Co., D. R. P. 187822; C. 1907 II, 1131). Aus Isoerucasäure und Jodwasserstoff (N. SAIZEW, *JK.* 24, 496; AL., S., *J. pr.* [2] 49, 61). Aus 87 g Brassidinsäure, Phosphortrijodid (dargestellt aus 100 g Jod und 10 g Phosphor) und 25 ccm verdünnter Jodwasserstoffsäure (N. SAIZEW, *J. pr.* [2] 50, 65). Aus Brombehensäure und Jodmetallen in Gegenwart von Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 186214; C. 1907 II, 956). Aus der entsprechenden Oxybehensäure (F: 89° bis 91°) und Phosphortrijodid (EPIFANOW, *JK.* 40, 136; C. 1908 I, 2019). Aus der hochschmelzenden Dioxybehensäure und HI (URWANZOW, *J. pr.* [2] 39, 337). — Farblose feste Masse (BAYER & Co., D. R. P. 180087; C. 1907 I, 434). — Wird von Zink und Salzsäure zu Behensäure reduziert (EPIFANOW; URWANZOW). Liefert mit alkoholischer Kalilauge Isoerucasäure und Erucasäure (SAIZEW, *J. pr.* [2] 50, 65). — Magnesiumsalz. Farbloses Pulver (BAYER & Co., D. R. P. 180622; C. 1907 I, 773). — Calciumsalz, „Sajodin“  $Ca(C_{22}H_{43}O_4I)_2$ . Farbloses Pulver; in Wasser und Alkohol fast unlöslich (BAYER & Co., D. R. P. 180622; C. 1907 I, 773). Pharmazeutische Verwendung als Ersatz der Alkalijodide:

E. FISCHER, v. MERING, *C.* 1906 I, 953. Verhalten im Organismus: BASCH, *H.* 55, 397; s. auch ABDERHALDEN, KAUTZSCH, *C.* 1908 I, 874. — Strontiumsalz. Farbloses Pulver (BAYER & Co., D. R. P. 180622; *C.* 1907 I, 773). — Über das Mangansalz, Ferrosalz und Ferrisalz vgl.: BAYER & Co., D. R. P. 202353; *C.* 1908 II, 1396.

Äthylester  $C_{24}H_{48}O_2$  =  $C_{23}H_{45} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Jodbehensäure, Alkohol und konz. Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 188434; *C.* 1908 I, 72). — Weiße Kryställchen. F: 29°.

**22. Carbonsäure**  $C_{23}H_{46}O_2$  =  $C_{22}H_{43} \cdot CO_2H$ . V. In den Blättern von *Olea Europaea* (POWER, TUTIN, *Soc.* 93, 894). — *Darst.* Man extrahiert den in Wasser unlöslichen Anteil des alkoholischen Extraktes der trocknen Blätter von *Olea Europaea* mit Petroläther, kocht den Auszug mit alkoholischer Kalilauge, verdampft den Alkohol, setzt Wasser hinzu, zieht mit Äther aus und säuert die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an. — Blättchen (aus Essigester). F: 68–69°.

### 23. Carbonsäuren $C_{24}H_{48}O_2$ .

1. **Lignocerinsäure**  $C_{24}H_{48}O_2$ . V. Im Buchenholzteerparaffin (HELL, HERMANN, *B.* 13, 1713). Als Glycerid im Erdnußöl (KREILING, *B.* 21, 880). — *Darst.* Man kocht Rohparaffin einige Stunden lang mit Alkohol (von 90%); beim Erkalten scheidet sich aus dem Alkohol Lignocerinsäure ab. Der Alkohol wird vom erstarrten Paraffinkuchen abgessen und dieser noch einige Male mit Alkohol ausgekocht. Die ausgeschiedene Säure krystallisiert man erst aus Alkohol und dann aus Ligroin um (behufs Entfernung eines beigemengten höheren Alkohols) und führt sie hierauf — durch Behandeln mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff — in den Methylester über; man reinigt diesen durch Destillation (H., H.). — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 80,5°. Erstarrt nach dem Schmelzen blättrig-krystallinisch (H., H.). —  $NaC_{24}H_{47}O_2$  (H., H.). —  $KC_{24}H_{47}O_2$  (H., H.). —  $Cu(C_{24}H_{47}O_2)_2$ . Grüner Niederschlag. Kaum löslich in absolutem Alkohol oder Äther, löslich in heißem Benzol (H., H.). —  $AgC_{24}H_{47}O_2$  (H., H.). —  $Pb(C_{24}H_{47}O_2)_2$ . F: 117°. Wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, leicht löslich in siedendem Benzol (H., H.).

Methylester  $C_{24}H_{50}O_2$  =  $C_{23}H_{47} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von Lignocerinsäure (HELL, HERMANN, *B.* 13, 1715). — Blättchen. F: 56,5–57° (H., H., *B.* 13, 1717). Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, etwas weniger in Äther, Benzol, Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol.

Äthylester  $C_{26}H_{52}O_2$  =  $C_{23}H_{47} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . F: 55°.  $KP_{15-20}$ : 305–310° (HELL, HERMANN, *B.* 13, 1715). Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck größtenteils in Äthylen und Lignocerinsäure und daneben in  $CO_2$ , ein Keton und einen Kohlenwasserstoff.

Chlorid  $C_{24}H_{47}OCl$  =  $C_{23}H_{47} \cdot COCl$ . B. Aus Lignocerinsäure und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade (HELL, HERMANN, *B.* 13, 1720). — Gelbliche Blätter (aus Äther). F: 48–50°. Sehr leicht löslich in Äther und Ligroin.

2. **Carnaubasäure**  $C_{24}H_{48}O_2$  =  $C_{23}H_{47} \cdot CO_2H$ . V. An Alkohole gebunden im Carnaubawachs (STÜRCKE, *A.* 223, 306), sowie im Wollfett (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, *B.* 29, 619; 31, 97). In Ochsenieren in Gestalt eines Lipoids (DUNHAM, *C.* 1908 I, 2106). — B. Bei der Oxydation von Carnaubylalkohol in Eisessiglösung mit Chromsäure (DA., L., *B.* 29, 2899). — Krystalle (aus Alkohol). F: 72,5° (STÜRCKE), 72,4° (DUNHAM). Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, heißem Alkohol, Benzol, Aceton, Äthylacetat, Essigsäure, leicht löslich in Ligroin. —  $AgC_{23}H_{47}O_2$  (DUNHAM). —  $Ca(C_{24}H_{47}O_2)_2$ . Unlöslich in Aceton (DA., L., *B.* 29, 619). —  $Pb(C_{24}H_{47}O_2)_2$ . Niederschlag. F: 110–111°. Unlöslich in heißem Alkohol und Äther, ziemlich schwer löslich in siedendem Benzol, leicht in siedendem Eisessig und Toluol (St.).

Äthylester  $C_{26}H_{52}O_2$  =  $C_{23}H_{47} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *Darst.* Durch 5-stündiges Erhitzen der freien Carnaubasäure mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler (DUNHAM, *C.* 1908 I, 2106). — Weiße Masse von paraffinähnlicher Konsistenz. F: 50°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, heißem Alkohol, Benzol, Aceton, Äthylacetat und Essigsäure.

3. **Paraffinsäure**  $C_{24}H_{48}O_2$  =  $C_{23}H_{47} \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von Paraffin mit rauchender Salpetersäure, neben niederen Fettsäuren, deren Nitroprodukten und Korksäure (POUCHET, *Bl.* [2] 23, 111; *B.* 7, 1453). — Blättchen (aus Alkohol). F: 45–47°. Wenig beständig.

4. **Pisangcerinsäure**  $C_{24}H_{48}O_2$  =  $C_{23}H_{47} \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Pisangwachses (GRESHOFF, SACK, *R.* 20, 67). — Krystalle (aus Alkohol). F: 71°.

**Pisangcerylester der Pisangcerinsäure**  $C_{37}H_{74}O_2 = C_{35}H_{47} \cdot CO_2 \cdot C_{13}H_{27}$ . V. Im Pisangwachs. Reinigung durch Auskochen mit Alkohol (GRESHOFF, SACK, R. 20, 66). — Harte, glasige, farblose Masse. F: 79–81°. In den meisten Mitteln sehr wenig löslich; nur in siedendem Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol löslich. Gibt bei der Verseifung Pisangcerinsäure und Pisangcerylalkohol (Bd. I, S. 428).

5. **Gingkosäure**  $C_{24}H_{48}O_2 = C_{23}H_{47} \cdot CO_2H$ . V. Im Fruchtfleisch von *Salisburia adiantifolia* (*Gingko biloba*). F: 35° (SCHWARZENBACH, J. 1857, 529).

**24. Hyänasäure**  $C_{25}H_{50}O_2 = C_{24}H_{49} \cdot CO_2H$ . V. An Glycerin gebunden im Fett der Analdrüsentaschen von *Hyaena striata*, neben Palmitin- und Ölsäureglycerid (CARIUS, A. 129, 168). — Krystalle (aus Äther). F: 77–78°. Wenig löslich in kaltem absolutem Alkohol, sehr leicht in Äther. —  $Ca(C_{25}H_{49}O_2)_2$ . Krystallpulver. F: 85–90°. —  $Pb(C_{25}H_{49}O_2)_2$ . Nadeln aus kochendem absolutem Alkohol, sehr wenig löslich in ihm.

**25. Cerotinsäure**  $C_{26}H_{52}O_2 = C_{25}H_{51} \cdot CO_2H$ . Zur Zusammensetzung vgl. HENRIQUES, B. 30, 1418. — V. Frei im Bienenwachs (BRODIE, A. 67, 185; NAFZGER, A. 224, 232), im Carnaubawachs (?) (BÉRARD, Z. 1868, 415; vgl. STÜRCKE, A. 223, 309), im Klebwachs (Popolis) (GRESHOFF, SACK, R. 22, 140), in den Blättern von *Eriodictyon californicum* Hooker und Arnott (syn. *E. glutinosum* Benth.) (FRANK, TUTIN, C. 1907 II, 916), im Sekret auf der Unterseite der Wedel von *Gymnogramme triangularis* und anderer Farne der Genera *Gymnogramme*, *Cheilanthes* und *Nothobena* (BLASDALE, Am. Soc. 25, 1151). — Als Cerotinsäurecerylester im chinesischen Wachs (BRODIE, A. 67, 201; HENRIQUES, B. 30, 1415) und Opiumwachs (HESSE, B. 3, 637). An Alkohole gebunden im Wollschweiße der Schafe (BUSINE, Bl. [2] 42, 201), im Wollfettwachs (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, B. 31, 102), im Fett von *Spilanthes oleracea* Jacq. (GERBER, Ar. 241, 288). Als Glycerid im fetten Öl des Filixextraktes (KATZ, Ar. 236, 660).

B. Beim Erhitzen von Cerylalkohol mit Kali-Kalk (BRODIE, A. 67, 202) oder mit Chromsäure in Eisessiglösung (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, B. 29, 2896). Bei der Oxydation von Paraffin mit Chromsäure oder verdünnter Salpetersäure (GILL, MEUSEL, Z. 1869, 65), aber nicht mit rauchender Salpetersäure (POUCHET, B. 7, 1453; Bl. [2] 23, 111). — Darst. Man kocht Bienenwachs (5 kg) dreimal und anhaltend (das letzte Mal 12 Stunden lang) mit Alkohol (70 l) aus, destilliert den Alkohol ab und preßt den abgekühlten Rückstand ab. Er wird dann wiederholt mit heißem Wasser gewaschen, entwässert und mit (10%) Tierkohle erwärmt. Je 200 g des Rückstandes werden mit 100 g Kaliumhydroxyd und 500 g Kali-Kalk 10–12 Stunden lang auf 200° erhitzt. Man verteilt nun die Masse in heißem Wasser und neutralisiert mit verdünnter Salzsäure (1 Tl. HCl, 2 Tle. Wasser), zuletzt in der Kälte. Die gefällten Calciumsalze werden nach dem Waschen mit einem Gemisch aus 1 Tl. Benzol und 1 Tl. Alkohol extrahiert und dann durch heiße Salzsäure zerlegt. Die freien, gewaschenen und gepulverten Säuren erwärmt man zunächst mit 30 Tln. Methylalkohol auf 70° und filtriert bei 70°. Ungelöst bleibt Melissinsäure. Die aus dem Filtrate auskristallisierende Cerotinsäure behandelt man noch zweimal (zuletzt mit nur 10 Tln.) Methylalkohol in gleicher Weise, um alle Melissinsäure abzuscheiden (MARIE, A. ch. [7] 7, 160).

Krystalle (aus Benzin, Äther oder Eisessig) (MARIE; HENRIQUES). F: 77,5° (MARIE, A. ch. [7] 7, 193), 78° (BRODIE, A. 67, 187), 78,5° (HENRIQUES, B. 30, 1418), 78–79° (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, B. 31, 103). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8359 (EIJKMAN, R. 12, 165). Leicht löslich in siedendem Methylalkohol (MARIE), in siedendem Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, aliphatischen Kohlenwasserstoffen (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, B. 31, 103), löslich in 5–6 Tln. siedendem Äther (MARIE). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,43637; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,44400 (EIJKMAN, R. 12, 165). In Chloroform-Lösung optisch inaktiv (WALDEN, Ch. Z. 30, 393).

Bei der Destillation von cerotinsäurem Blei entsteht ein bei 62° schmelzendes Keton (BRÜCKNER, J. pr. [1] 57, 17). Bei 48-stündigem Kochen von 25 g Cerotinsäure mit 1 l Salpetersäure (D: 1,15) entstehen Capronsäure, Valeriansäure, Bernsteinsäure, Sebacinsäure, Korksäure, Glutarsäure usw. (MARIE, A. ch. [7] 7, 181). Mit Chromsäure in Eisessiglösung entsteht viel Laurinsäure, neben anderen Säuren (M.). Kaliumpermanganat oxydiert in saurer Lösung zu viel Bernsteinsäure und Glutarsäure, wenig Sebacinsäure und Korksäure, in alkalischer Lösung außerdem zu Oxalsäure (M.). Schmelzendes Kalihydrat oxydiert zu Stearinsäure, Sebacinsäure, Laurinsäure usw. (M.).

$NaC_{26}H_{51}O_2$ . Mikroskopische Krystalle, zu einer Gallerte vereinigt. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol (NAFZGER, A. 224, 237). —  $KC_{26}H_{51}O_2$ . Mikroskopische Blättchen, gallertartig vereinigt (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 200°. Löslich in siedendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol (N., A. 224, 241). —  $Cu(C_{26}H_{51}O_2)_2$ . Feines grünblaues Pulver. Unlöslich in Alkohol,

Äther und Petroläther, löslich in kochendem Benzol (N., A. 224, 238). —  $\text{AgC}_{26}\text{H}_{51}\text{O}_2$ . Weißer Niederschlag. Zersetzt sich beim Schmelzen (N., A. 224, 242; MARIE, A. ch. [7] 7, 197). —  $\text{Mg}(\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{O}_2)_2$ . Pulveriger Niederschlag (N., A. 224, 241; M., A. ch. [7] 7, 196). Sintert zwischen 165 und 173°; F: 174–176° (DARMSTÄDTER, LIFSCHÜTZ, B. 31, 103), 140–145° (N.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, wenig löslich in Benzol (N.). — Bariumsalz: HOLZMANN, Ar. 236, 425. —  $\text{Pb}(\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{O}_2)_2$ . Nadeln (aus Benzol). F: 112,5–113,5°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (N., A. 224, 239).

**Methylester**  $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2 = \text{C}_{25}\text{H}_{51} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von Cerotinsäure (NAFZGER, A. 224, 233). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 62° (MARIE, A. ch. [7] 7, 195), 60° (N., A. 224, 234). Destilliert im Vakuum unzersetzt (N.).

**Äthylester**  $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2 = \text{C}_{25}\text{H}_{51} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Blättchen (aus Alkohol) (NAFZGER, A. 224, 234). F: 59–60° (BRODIE, A. 67, 189), 60,5° (MARIE, A. ch. [7] 7, 196). Destilliert im Vakuum unzersetzt; zerfällt bei der Destillation an der Luft in Cerotinsäure, Äthylen,  $\text{CO}_2$ , einen bei 44° schmelzenden Kohlenwasserstoff und ein bei 92° schmelzendes Keton (N., A. 224, 237).

**Cerylester**  $\text{C}_{52}\text{H}_{104}\text{O}_2 = \text{C}_{25}\text{H}_{51} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_{26}\text{H}_{53}$ . V. Fast einziger Bestandteil des chinesischen Waxes (BRODIE, A. 67, 213; HENRIQUES, B. 30, 1415). Im Opiumwachs (HESSE, B. 3, 638). — Prismen (aus Alkohol) (HESSE), aus Benzin (HEN.); Schuppen (aus Chloroform) (HESSE). F: 82° (B.), 81,5° (HEN.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, reichlich in siedendem Äther und Aceton (HESSE).

**$\alpha$ -Cerotinat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -monocerotin, Monocerotin**  $\text{C}_{29}\text{H}_{58}\text{O}_4 = \text{C}_{25}\text{H}_{51} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . B. Aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol und cerotinsäurem Silber bei 180° (MARIE, A. ch. [7] 7, 202). — Lange feine Nadeln. F: 78,8°.

**Dicerotinat des Glycerins, Glycerin-dicerotin, Dicerotin**  $\text{C}_{55}\text{H}_{108}\text{O}_6 = (\text{C}_{25}\text{H}_{51} \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2 \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ . B. Bei 6-stündigem Erhitzen auf 220° von 8 g Cerotinsäure mit 8 g Glycerin (MARIE, A. ch. [7] 7, 202). — Nadeln. F: 79,5°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol.

**Tricerotinat des Glycerins, Glycerin-tricerotin, Tricerotin**  $\text{C}_{81}\text{H}_{158}\text{O}_8 = \text{C}_{25}\text{H}_{51} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{25}\text{H}_{51}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{25}\text{H}_{51}$ . B. Durch Erhitzen von Dicerotin mit Cerotinsäure (MARIE, A. ch. [7] 7, 203). — Feine Nadeln. F: 76,5–77°.

**Cerotinsäurechlorid**  $\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{OCl} = \text{C}_{25}\text{H}_{51} \cdot \text{COCl}$ . B. Aus Cerotinsäure und Phosphor-pentachlorid (MARIE, A. ch. [7] 7, 207). — F: 47°.

**Cerotinsäureamid**  $\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{ON} = \text{C}_{25}\text{H}_{51} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus Cerotinsäurechlorid und wäBr. Ammoniak (MARIE, A. ch. [7] 7, 208). — Krystallkörner. F: 109°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol.

**Cerotinsäurenitril**  $\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{N} = \text{C}_{25}\text{H}_{51} \cdot \text{CN}$ . B. Aus Cerotinsäureamid mit Phosphorsäureanhydrid (MARIE, A. ch. [7] 7, 209). — Lange, sehr feine Nadeln (aus Alkohol). F: 58°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther usw.

**Dodekachlor-cerotinsäure**  $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Cl}_{12} = \text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{Cl}_{12} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Einleiten von Chlor in geschmolzene Cerotinsäure (BRODIE, A. 67, 190). — Zähes durchsichtiges Gummi. — Das Natriumsalz ist in Wasser fast unlöslich.

**Äthylester**  $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{Cl}_{12} = \text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{Cl}_{12} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Amorph (BRODIE, A. 67, 191).

**$\alpha$ -Brom-cerotinsäure**  $\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{23} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Darst. Aus Cerotinsäure, Brom und Phosphor; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (MARIE, A. ch. [7] 7, 220). — Nadeln (aus Benzol). F: 66,5°.

**Äthylester**  $\text{C}_{28}\text{H}_{55}\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{23} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 46,5° (MARIE, A. ch. [7] 7, 221).

**Dibrom-cerotinsäure**  $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{Br}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-cerotinsäure mit Brom und röthem Phosphor; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (MARIE, A. ch. [7] 7, 222). — F: ca. 30°. Sehr leicht löslich in Benzol.

**26. Montansäure**  $\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{O}_2 = \text{C}_{28}\text{H}_{57} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . V. Im Montanwachs (durch Schwelerei von Braunkohle mit auf 250° erhitztem Wasserdampf erhalten) (HELL, Z. Ang. 13, 556; vgl. v. BERGEN, Z. Ang. 14, 1110; EISENREICH, C. 1909 II, 1088). — Wollige Krystalle (aus Alkohol). F: 83–84°.

**27. Melissinsäure**  $C_{30}H_{60}O_2 = C_{29}H_{59} \cdot CO_2H$ . Zur Zusammensetzung vgl. MARIE, *A. ch.* [7] 7, 173. — V. In kleiner Menge im Bienenwachs (NAFZGER, *A.* 224, 249; M., *A. ch.* [7] 7, 158, 162; vgl. SCHALFEJEW, *B.* 9, 278; Ж., 9, 96, 325; ZATZEK, *M.* 3, 678). — B. Beim Erhitzen von Myricylalkohol mit der dreifachen Menge Kalikalk auf  $220^\circ$ , neben Wasserstoff (PIEVERLING, *A.* 183, 353; STÜRCKE, *A.* 223, 295; vgl. SCHWALB, *A.* 235, 124). Bei der Oxydation des Myricylalkohols mit Chromsäure in Eisessiglösung (MATTHES, SANDER, *Ar.* 246, 170). — Seideglänzende Schuppen (STÜRCKE); Nadeln (aus absolutem Alkohol) (MATTHES, SANDER). F:  $90-91^\circ$  (STÜRCKE, *A.* 223, 296),  $90^\circ$  (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 198). Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Ligroin, fast unlöslich in Methylalkohol und in Äther (MARIE). —  $Cu(C_{30}H_{59}O_2)_2$ . Dunkelgrünes Pulver, unlöslich in Alkohol und Äther, etwas löslich in siedendem Benzol (SCHWALB, *A.* 235, 136). —  $AgC_{30}H_{59}O_2$ . Amorphes weißes Pulver, sintert bei  $94^\circ$ , zersetzt sich bei  $140^\circ$  unter Schwärzung, etwas löslich in siedendem Alkohol (MATTHES, SANDER, *Ar.* 246, 172; vgl. PIEVERLING, *A.* 183, 354; STÜRCKE, *A.* 223, 297; SCHWALB, *A.* 235, 135). —  $Mg(C_{30}H_{59}O_2)_2$ . Leichtes weißes Pulver, sintert bei  $150^\circ$ , schmilzt bei  $160^\circ$ , unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin, löslich in heißem Chloroform, Toluol und Benzol (MATTHES, SANDER, *Ar.* 246, 170; SCHWALB, *A.* 235, 136). —  $Pb(C_{30}H_{59}O_2)_2$ . Nadeln aus Toluol (PIEVERLING, *A.* 183, 354). F:  $118^\circ$  bis  $119^\circ$  (ST., *A.* 223, 298; MAT., SA., *Ar.* 246, 172),  $115-116^\circ$  (SCH., *A.* 235, 128). Löslich in siedendem Chloroform und Toluol, unlöslich in Äther, Alkohol und Ligroin.

**Methylester**  $C_{31}H_{62}O_2 = C_{29}H_{59} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Man sättigt eine siedende methylalkoholische Lösung von Melissinsäure mit Chlorwasserstoff (SCHWALB, *A.* 235, 137). — Kleine seideglänzende Nadeln (aus Ligroin). F:  $74,5^\circ$  (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 199),  $71-71,5^\circ$  (SCH.). Destilliert größtenteils unzersetzt (SCH.). Etwas löslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin (SCH.).

**Äthylester**  $C_{32}H_{64}O_2 = C_{29}H_{59} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Schüppchen (PIEVERLING, *A.* 183, 355); Nadelchen (aus Alkohol) (SCHWALB, *A.* 235, 139). F:  $73^\circ$  (P.; MARIE, *A. ch.* [7] 7, 199). Leicht löslich in kochendem Äther und Alkohol (P.). — Zerfällt bei der Destillation in Äthylen und Melissinsäure (SCH.).

**Isomylester**  $C_{34}H_{70}O_2 = C_{29}H_{59} \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . Nadeln. F:  $69^\circ$  (PIEVERLING, *A.* 183, 356). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol.

**Myricylester**  $C_{60}H_{120}O_2 = C_{29}H_{59} \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{61}$ . V. Im Gummilack (GASCARD, *Bl.* [3] 11, 186). — F:  $92^\circ$ .

**$\alpha$ -Melissinat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -monomelissin, Monomelissin**  $C_{33}H_{66}O_4 = C_{29}H_{59} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus  $\gamma$ -Chlor-propylenglykol und Silbermelissinat (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 204). — F:  $91,5-92^\circ$ .

**Dimelissinat des Glycerins, Glycerindimelissin, Dimelissin**  $C_{63}H_{124}O_5 = (C_{29}H_{59} \cdot CO \cdot O)_2 C_2H_5 \cdot OH$ . B. Durch Erhitzen von Glycerin mit Melissinsäure (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 205). — F:  $93^\circ$ .

**Trimelissinat des Glycerins, Glycerintrimelissin, Trimelissin**  $C_{93}H_{182}O_6 = C_{29}H_{59} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{29}H_{59}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{29}H_{59}$ . B. Durch Erhitzen von Dimelissin mit Melissinsäure (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 205). — F:  $89^\circ$ .

**Melissinsäurechlorid**  $C_{30}H_{59}OCl = C_{29}H_{59} \cdot COCl$ . B. Aus Melissinsäure mit Phosphor-pentachlorid (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 211). — F:  $60^\circ$ .

**Melissinsäureamid**  $C_{30}H_{61}ON = C_{29}H_{59} \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Melissinsäurechlorid und Ammoniak (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 211). — F:  $116^\circ$ .

**Melissinsäurenitril**  $C_{30}H_{59}N = C_{29}H_{59} \cdot CN$ . B. Aus Melissinsäureamid mit Phosphor-säureanhydrid (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 212). — F:  $70^\circ$ . Sehr leicht löslich in kaltem Benzol.

**$\alpha$ -Brom-melissinsäure**  $C_{30}H_{59}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{27} \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Melissinsäure, Brom und rotem Phosphor; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (MARIE, *A. ch.* [7] 7, 224). — Krystallkörner. F:  $79,5^\circ$ .

**Äthylester**  $C_{32}H_{63}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_{27} \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . F:  $65^\circ$  (M., *A. ch.* [7] 7, 225).

**Dibrommelissinsäure**  $C_{30}H_{59}O_2Br_2 = C_{29}H_{57}Br_2 \cdot CO_2H$ . F:  $47^\circ$  (M., *A. ch.* [7] 7, 225).

## 28. Carbonsäure $C_{31}H_{62}O_2 = C_{30}H_{61} \cdot CO_2H$ .

**Nitril, Myricylcyanid**  $C_{31}H_{61}N = C_{30}H_{61} \cdot CN$ . B. Durch Kochen von Myricyljodid mit Kaliumcyanid und Alkohol (PIEVERLING, *A.* 183, 357). — Weiße amorphe Masse. F:  $75^\circ$ . Wenig löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, leicht in warmem Benzol.

**29. Psyllostearylsäure**  $C_{33}H_{66}O_2 = C_{32}H_{65} \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Verseifung des Psyllawachses mit Bromwasserstoffsäure (SUNDWIK, *H.* **32**, 355). — Rauten. *F.*: 94–95° (*S.*, *H.* **32**, 355). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol (*S.*, *H.* **54**, 255). —  $NaC_{33}H_{65}O_2$  (*S.*, *H.* **54**, 256). —  $AgC_{33}H_{65}O_2$ . —  $Ba(C_{33}H_{65}O_2)_2$ .

**30. 17-Methylsäure-tritriakontan, Tritriakontan- $\rho$ -carbonsäure, Dicetyl-essigsäure**  $C_{34}H_{68}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Dicetylmalonsäure (GUTHZEIT, *A.* **206**, 365). — Krystallinisch. *F.*: 69–70°. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. —  $AgC_{34}H_{67}O_2$ . Amorpher Niederschlag.

**31. Carbonsäure**  $C_{35}H_{70}O_2 = C_{34}H_{69} \cdot CO_2H$ . *V.* In der Rinde von *Olea Europaea* (POWER, TUTIN, *Soc.* **93**, 910). — *Darst.* Man zieht den in Wasser unlöslichen Teil des alkoholischen Extraktes der Rinde von *Olea Europaea* mit Petroläther und dann mit Äther aus und sammelt den sich aus der Ätherlösung ausscheidenden Körper. — Blättchen (aus Essigester). *F.*: 92°. *Kp*<sub>13</sub>: 365°. — Ammonium-, Natrium- und Kaliumsalz sind unlöslich in Wasser. — Der Äthylester schmilzt bei 87°.

## 2. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$ .

Zusammenfassender Vortrag über ungesättigte Säuren: FITTIG, *B.* **27**, 2658.

Systematische Untersuchungen über die Umlagerung der ungesättigten Säuren (Verschiebung von Doppelbindungen bezw. Isomerisation zu gesättigten Lactonen): FITTIG, *A.* **283**, 47, 269; BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] **33**, 816. Theoretische Betrachtungen über die Umlagerung von  $\Delta^{\beta,\gamma}$ - in  $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Säuren: THIELE, *A.* **306**, 119; KNÖVENAGEL, *A.* **311**, 219; ERLÉNMEYER jun., *A.* **316**, 79.

Ungesättigte Säuren können von gesättigten Säuren sehr scharf durch ihre Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel unterschieden werden; sie entfärben in überschüssiger Sodalösung sofort oder nach kurzer Zeit Kaliumpermanganat-Lösung (BAEYER, *A.* **245**, 148). Systematische Untersuchungen über das Verhalten der als primäre Produkte der Oxydation entstehenden Dioxysäuren in bezug auf seine Abhängigkeit von der Stellung, welche die ursprüngliche Doppelbindung zum Carboxyl einnimmt: FITTIG, *A.* **268**, 1; *B.* **27**, 2670.

Einbasische ungesättigte Fettsäuren und deren Ester scheiden beim Erhitzen mit einer gesättigten Mercuriacetat-Eisessig-Lösung (1 g Substanz, 50 ccm Reagens) Mercuracetat unter gleichzeitiger Bräunung der Flüssigkeit aus, während gesättigte Säuren keine Ausscheidung geben oder sich als Mercurisalze abscheiden (LEYS, *Bl.* [4] **1**, 262).

Durch gelinde Reduktion (Natriumamalgam) werden nur diejenigen ungesättigten Carbonsäuren in gesättigte Säuren übergeführt, welche die Doppelbindung benachbart zum Carboxyl enthalten ( $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säuren) (BAEYER, *A.* **251**, 265); zur Erklärung dieses Verhaltens s. THIELE, *A.* **306**, 101. Ester der ungesättigten Säuren lassen sich durch Natrium in absolutem Alkohol sehr leicht zu den Alkoholen reduzieren, welche den Säuren entsprechen; jedoch entsteht, wenn die Doppelbindung sich zum Carboxyl in  $\alpha,\beta$ -Stellung befindet, der entsprechende gesättigte Alkohol (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **137**, 328; *Bl.* [3] **31**, 1206).

Systematische Untersuchungen über die Anlagerung von unterchloriger und unterbromiger Säure: MELIKOW, *J. pr.* [2] **61**, 554.

**1. Propensäure, Äthylencarbonsäure, Methylenessigsäure, Acrylsäure**  $C_3H_4O_2 = CH_2:CH \cdot CO_2H$ . *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Leiten von Allylalkohol mit Luft über erhitztes Platin (TRILLAT, *Bl.* [3] **29**, 41) und anscheinend auch bei der elektrolytischen Oxydation von Allylalkohol (LAW, *Soc.* **89**, 1449). Bei der Oxydation von Acrolein an der Luft oder besser durch Silberoxyd (REDTENBACHER, *A.* **47**, 125). Aus  $\alpha$ -Brom-propionaldehyd-dimethylacetal durch Schütten mit Bleihydroxyd bezw. feuchtem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd bei 40–50° (WOHL, *B.* **41**, 3605). Durch Destillation von  $\beta$ -Chlor-propionsäure (KRESTOWNIKOW, *Ж.* **11**, 250). Durch Kochen von  $\beta$ -Chlor-propionsäure mit wäßr. Alkalien (MOUREU, *A. ch.* [7] **2**, 158; vgl. WÖHLK, *J. pr.* [2] **61**, 208). Analog aus  $\beta$ -Brom-propionsäure (MOUREU; vgl. LOSSEN, KOWSKI, *A.* **342**, 128). Entsteht auch in geringer Menge (neben viel Milchsäure) beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-propionsäure

mit Natronlauge (LOSSEN, KOWSKI). Durch Erhitzen von  $\beta$ -Jod-propionsäure mit alkoholischem Kali (v. SCHNEIDER, ERLÉNMEYER, *B.* 3, 340). Durch Destillation von  $\beta$ -Jod-propionsäure mit  $PbO$  (BEILSTEIN, *A.* 122, 372; WISLICENUS, *A.* 166, 2; WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 211) oder  $Na_2CO_3$  (und etwas Wasser) (WÖHLK). Aus  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionsäure mit Zink (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 241) oder anderen Metallen in Wasser (BIILMANN, *J. pr.* [2] 61, 222), sowie beim Kochen mit wäbr. Jodkaliumlösung (v. ZOTTA, *A.* 102, 102). Entsteht neben anderen Produkten bei der Destillation von milchsaurem Calcium (CLAUS, *A.* 136, 288). Bei der Destillation von hydracrylsäuren Salzen (BEILSTEIN, *A.* 122, 372; WISLICENUS, *A.* 166, 14; 174, 286), sowie von Hydracrylsäure selbst (MOLDENHAUER, *A.* 131, 335; WISLICENUS, *A.* 166, 23). In Form des Trimethylammoniumsalzes, durch Erhitzen des Homobetains  $(CH_3)_3N \cdot CH_2 \cdot CH_2$  (Syst. No. 365) (WILLSTÄTTER, *B.* 35, 612). Beim Kochen von

asymm. Dichloraceton mit 10%iger Pottaschelösung (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 51, 555). Aus Jodoform und Natriumalkoholat (BUTLEROW, *A.* 114, 204; vgl. GORBOW, KESSLER, *J. pr.* [2] 41, 263).

*Darst.* Man gießt eine Lösung von Acrolein im 3-fachen Volumen Wasser auf Silberoxyd, das in Wasser verteilt ist, läßt das vor Licht geschützte Gefäß 2 Tage stehen, versetzt dann die zum Sieden erhitzte Lösung mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion, verdampft zur Trockne, zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert und destilliert das Filtrat mit Wasserdampf oder unter Durchleiten von Kohlendioxyd, wobei man als Destillat eine wäbr. Lösung von Acrylsäure erhält (CLAUS, *A. Spl.* 2, 123; WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 203). — Man kocht 1 Mol.-Gew. (108,5 g)  $\beta$ -Chlor-propionsäure 4–5 Stunden mit einer wäbr. Lösung von 2,2 Mol.-Gew.  $NaOH$  (Gesamtvolumen 1,5 l); nach dem Erkalten gibt man 0,6 Mol.-Gew. verdünnter Schwefelsäure hinzu und destilliert im Dampfstrom (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 158; vgl. WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 208). — 50 g  $\beta$ -Jod-propionsäure werden mit 28 g pulverisiertem Bleioxyd innig gemischt und in einer Retorte über freiem Feuer destilliert (WISLICENUS, *A.* 166, 2; WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 211). — Man mischt in einer Retorte  $\beta$ -Jod-propionsäure mit  $Na_2CO_3$ , setzt wenig Wasser hinzu, erhitzt zunächst schwach, dann stärker und unterbricht die Destillation, wenn die Temperatur der Dämpfe  $142^\circ$  ist (WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 212). — Man setzt zu 50 g  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionsäure in 100 g Wasser nach und nach 20–25 g Zinkstreifen, erhitzt nach Ablauf der ersten stürmischen Reaktion 4–6 Stunden zum Sieden, gießt die Flüssigkeit vom überschüssigen Zink ab, macht die Acrylsäure durch Schwefelsäure frei und destilliert sie aus der auf 250 ccm verdünnten Lösung mit Wasserdampf ab (BIILMANN, *J. pr.* [2] 61, 222).

Wasserfreie Acrylsäure gewinnt man durch Behandeln von acrylsaurem Blei, gemischt mit gleichviel Sand, bei  $170^\circ$  mit trockenem Schwefelwasserstoff (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 252; WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 212). — Durch Erhitzen von 200 g trockner  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionsäure mit 140 g reduziertem (eisenhaltigem) Kupferpulver im Kohlensäurestrom und Rektifikation im Vakuum (BIILMANN, *J. pr.* [2] 61, 491). — Durch trockne Destillation äquivalenter Mengen von acrylsaurem Natrium und  $\beta$ -Chlor-propionsäure, fraktionierte Destillation des Reaktionsproduktes und weitere Reinigung der bei  $135$ – $155^\circ$  siedenden Fraktion durch wiederholtes Ausfrieren (RIIBER, SCHETELIG, *Ph. Ch.* 48, 348).

Stechend nach Essigsäure riechende Flüssigkeit (REDTENBACHER, *A.* 47, 134; CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 254). Erstarrt in der Kälte krystallinisch (LINNEMANN, *A.* 163, 95; WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 213) zu schiefl abgeschnittenen Prismen oder fast quadratischen Tafeln (BIILMANN, *J. pr.* [2] 61, 494). —  $F$ :  $+13^\circ$  (RIIBER, SCHETELIG, *Ph. Ch.* 48, 348). —  $Kp$ :  $139,78^\circ$  (LINNEMANN, *A.* 171, 294),  $140,8$ – $141^\circ$  (BIILMANN, *J. pr.* [2] 61, 494); der Siedepunkt ist nach RIIBER, SCHETELIG nicht genau zu bestimmen, weil beim Kochen Polymerisation erfolgt; vgl. dazu auch B., *J. pr.* [2] 61, 494. —  $D_{40}^{20}$ : 1,0621 (EIJKMAN, *R.* 12, 161). — Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar (REDTENBACHER). —  $n_D^{20}$ : 1,42142;  $n_D^{25}$ : 1,43313 (EIJKMAN, *R.* 12, 161). — Latente Schmelzwärme: RIIBER, SCHETELIG, *Ph. Ch.* 48, 346, 351 Anm. Bildungswärme: RI., SCH. Molekulare Verbrennungswärme für die feste Substanz 326,6 Cal. (RI., SCH.). — Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $5,6 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 273).

Beim Oxydieren von Acrylsäure mit Chromsäure oder Salpetersäure wird keine Essigsäure gebildet (LINNEMANN, *A.* 171, 301, 303). Acrylsäure wird von Natriumamalgam und ebenso beim Kochen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Propionsäure übergeführt (LINNEMANN, *A.* 125, 317; 171, 292). Beim Erhitzen von acrylsaurem Natrium mit Natronlauge auf  $100^\circ$  entsteht hydracrylsäures Natrium (LINNEMANN, *B.* 8, 1095; ERLÉNMEYER, *A.* 191, 281). Acrylsäure verbindet sich direkt mit Brom zu  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionsäure (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 256), mit Halogenwasserstoffsäuren zu  $\beta$ -Halogen-propionsäuren (LINNEMANN, *A.* 163, 96; WISLICENUS, *A.* 166, 1). Liefert mit unterchloriger Säure ein Gemisch von  $\alpha$ -Chlor-hydracrylsäure  $HO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$  und  $\beta$ -Chlor-milchsäure  $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$

(MELIKOW, *B.* 12, 2227; 13, 2153). Gibt mit Quecksilberoxyd das innere Anhydrid der Oxyhydroxymercuri-propionsäure (Syst. No. 446) (BILMANN, *B.* 35, 2572). Einw. von Stickstofftetroxyd: JEGOROW, *C.* 1903 II, 342. Hydrazinhydrat erzeugt Pyrazolidon  $C_3H_4ON_2$  (Syst. No. 3557) (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] 51, 72). Acrylsäure zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und Essigsäure (ERLENMEYER, *A.* 191, 376). — Geschwindigkeit der Veresterung der Acrylsäure: SUDBOROUGH, DAVIES, *Soc.* 95, 976. Acrylsäure liefert mit Anilin bei 180–190°  $\beta$ -Anilino-propionsäureanilid (AUTENRIETH, PRETZELL, *B.* 36, 1264). — Abbau der Acrylsäure im Tierkörper: LUZZATTO, *B. Ph. P.* 7, 456.

**Salze.** Die acrylsäuren Salze gehen beim Erhitzen auf 100° oder beim Eindampfen ihrer Lösungen meist leicht in basische Salze über (CLAUS, *A. Spl.* 2, 125; WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 205).

$NaC_3H_3O_2$ . Krystalle, die an feuchter Luft zerfließen (REDTENBACHER, *A.* 47, 130; CLAUS, *A. Spl.* 2, 126; WISLICIENUS, *A.* 166, 24; LINNEMANN, *A.* 171, 293; WÖHLK, *J. pr.* [2] 61, 205). Bleibt bis 250° unverändert, schmilzt oberhalb dieser Temperatur unter Zersetzung (LINNEMANN). Sehr wenig löslich in kaltem und heißem 99%igem Alkohol (LINNEMANN); 100 Tle. kalter 99%iger Alkohol lösen 0,7 Tle. Salz (ZOTTA, *A.* 192, 105); leicht löslich in 80%igem Alkohol (LINNEMANN). —  $KC_3H_3O_2$ . Sehr zerfließlich (CLAUS). — Cuprisalz. Vgl. darüber: BILMANN, *J. pr.* [2] 61, 223. —  $AgC_3H_3O_2$ . Nadeln (aus Wasser) (REDTENBACHER, *A.* 47, 127; CLAUS, *A. Spl.* 2, 129; CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 244). 1,059 Tle. lösen sich in 100 Tln. Wasser von 11° (BILMANN, *J. pr.* [2] 61, 493). —  $Ca(C_3H_3O_2)_2$ . Nadeln (CLAUS, *A. Spl.* 2, 127; CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 245). —  $Sr(C_3H_3O_2)_2$ . Tafeln. Sehr leicht löslich (CASPARY, TOLLENS). —  $Zn(C_3H_3O_2)_2$ . Schüppchen (CLAUS). — Mercurosalz. Tafeln. Sehr wenig löslich (dadurch zum Nachweis geeignet) (BILMANN, *J. pr.* [2] 61, 224). Zerfällt leicht unter Abspaltung von Quecksilber und unter Bildung des inneren Anhydrids der Oxyhydroxymercuri-propionsäure (BILMANN, *B.* 35, 2574). —  $Pb(C_3H_3O_2)_2$ . Lange Nadeln (charakteristisch) (CLAUS; CASPARY, TOLLENS; WÖHLK). Löslich in Alkohol (CASPARY, TOLLENS).

Diacrylsäure  $C_6H_8O_4$  s. bei Hydracrylsäure, Syst. No. 222.

Paracrylsäure  $(C_3H_4O_2)_x$  s. bei Hydracrylsäure, Syst. No. 222.

#### *Funktionelle Derivate der Acrylsäure.*

**Methylester der Acrylsäure, Methylacrylat**  $C_4H_6O_2 = CH_2:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionsäuremethylester (in wenig Methylalkohol) mit Zink und Schwefelsäure (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 247; BUCHNER, PAPENDIECK, *A.* 273, 232 Anm.). — *Darst.* Durch Zutropfenlassen von 550 g  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionsäuremethylester zu 200 g in Stückchen geschnittenem Zinkblech, welches mit 200 g Methylalkohol übergossen ist (RÖHM, *B.* 34, 573). — *Kp.* 80,3° (korr.); *D*<sup>20</sup>: 0,97388 (WEGER, *A.* 221, 79); *Ausdehnung*: WEGER. *Kp.* 85°; *D*<sup>20</sup>: 0,977; *D*<sup>15</sup>: 0,961 (KAHLBAUM, *B.* 13, 2348). *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,3959; *n*<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,3984; *n*<sub>D</sub><sup>10</sup>: 1,4045 (KAHLBAUM, *B.* 18, 2108). Riecht durchdringend, zu Tränen reizend (K., *B.* 13, 2348). — *Verwandelt sich* bei längerem Aufbewahren, bei andauerndem Erwärmen oder Stehen an der Sonne in eine feste polymere Modifikation [durchsichtige Gallerte, nicht unzersetzt schmelzbar, bei gewöhnlichem Druck nicht destillierbar; fast geruchlos; *D*<sup>18</sup>: 1,2222; löst sich nicht in Säuren, Alkalien, Wasser, Alkohol, Äther und quillt in kochendem Eisessig oder Benzol nur etwas auf, ohne sich zu lösen; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4700; *n*<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,4725; *n*<sub>D</sub><sup>10</sup>: 1,4786]; destilliert man diese feste Modifikation bei 115 mm Druck, so geht eine flüssige, polymere Modifikation [*K*<sub>P100</sub>: 190°; riecht schwach aromatisch; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; *D*<sup>20</sup>: 1,140; *D*<sup>18</sup>: 1,125; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4575; *n*<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,4600; *n*<sub>D</sub><sup>10</sup>: 1,4661] über (K., *B.* 13, 2348; 18, 2108). Bei der Einw. von alkoholfreiem Natriummethylat auf Acrylsäuremethylester in Äther entsteht  $\alpha$ -Methylen-glutarsäuredimethylester (neben einem trimolekularen Produkt) (v. PECHMANN, RÖHM, *B.* 34, 428). Mit Methylalkohol und etwas Natrium wird  $\beta$ -Methoxy-propionsäuremethylester gebildet (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 474). Acrylsäuremethylester liefert mit Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung die Verbindungen  $HO \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$  und  $HO \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH)$  (Syst. No. 385) (HARRIES, HAAKMAN, *B.* 37, 253). Verbindet sich mit Diazomethan zu Pyrazolincarbonsäure-(3)-methylester (v. PECHMANN, BURKARD, *B.* 33, 3595), mit Diazoessigsäuremethylester zu Pyrazolindicarbonsäure-(3,5)-dimethylester (BUCHNER, PAPENDIECK, *A.* 273, 232).

**Äthylester**  $C_5H_8O_2 = CH_2:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionsäureäthylester (in Alkohol) mit Zink und Schwefelsäure (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 248) oder mit Zink allein in Alkohol oder (nicht absolutem) Äther (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 43, 589); vgl. auch VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* 294, 317; RÖHM, *B.* 34, 573. Bei der Einw. von

$\beta$ -Diäthylamino-propionsäureäthylester auf  $\beta$ -Jod-propionsäureäthylester in Äther (FLÜRSCHHEIM, *J. pr.* [2] 66, 349). Als Nebenprodukt in geringer Menge bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes des Bernsteinsäuremonoäthylesters (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 29, 1044). — Kp: 101—102°; D°: 0,9252; D<sup>15</sup>: 0,9136 (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 248). Kp: 98,5° (korr.); D°: 0,93928 (WEGER, *A.* 221, 80). Ausdehnung: WEGER. — Polymerisiert sich beim Destillieren (WEGER). Geht bei der Hydrierung in Gegenwart von reduziertem Nickel, das bei 280° gewonnen ist, bei 180° glatt in Propionsäureäthylester über (DARZENS, *C. r.* 144, 329). Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 110° bis 115°  $\beta$ -Amino-propionsäureäthylester (WENDER, *G.* 10, 438). Geht durch Kochen mit Diäthylamin in  $\beta$ -Diäthylamino-propionsäureäthylester über (FLÜRSCHHEIM). Kondensiert sich mit Natriumcyanessigester zu  $\alpha$ -Cyan-glutarsäureäthylester (PERKIN, THORPE, *Soc.* 85, 129), mit Acetessigester zu  $\alpha$ -Acetyl-glutarsäureäthylester (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* 294, 317).

**Propylester**  $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$ . *B.* Aus  $\alpha, \beta$ -Dibrom-propionsäurepropylester, gelöst in Propylalkohol, durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure (WEGER, *A.* 221, 81). — Flüssig. Kp: 122,9° (korr.); D°: 0,91996; Ausdehnung: WEGER.

**Allylester**  $C_6H_8O_2 = CH_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . *B.* Aus  $\alpha, \beta$ -Dibrom-propionsäureallylester, gelöst in Allylalkohol, durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 250). — Kp: 119—124°.

**Anhydrid**  $C_6H_6O_3 = (CH_2 \cdot CH \cdot CO)_2O$ . *B.* Aus Acrylsäurechlorid und acrylsaurem Natrium (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 167). — Flüssig. Kp<sub>35</sub>: 97°. D°: 1,094. — Wandelt sich bald in eine feste Masse um.

**Acrylsäurechlorid**  $C_3H_3OCl = CH_2 \cdot CH \cdot COCl$ . *B.* Aus acrylsaurem Natrium und Phosphoroxchlorid (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 161; KOHLER, *Am.* 42, 380). — Flüssig; raucht an der Luft; Kp: 75—76°; D°: 1,14 (MOUREU). — Bei der Einw. auf Alkohole entstehen Ester der  $\beta$ -Chlor-propionsäure (MOUREU). Gibt mit Benzol und Aluminiumchlorid  $\alpha$ -Hydrindon (KOHLER; vgl. MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 198).

**Propenamid, Acrylsäureamid**  $C_3H_5ON = CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine abgekühlte Benzollösung von Acrylsäurechlorid (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 175). — Blättchen (aus Benzol). F: 84—85°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. Wandelt sich beim Erhitzen in eine polymere Modifikation (?) um.

**Propennitril, Acrylsäurenitril**  $C_3H_3N = CH_2 \cdot CH \cdot CN$ . *B.* Bei der Destillation von 1 Tl. Propenamid oder Hydracrylsäurenitril mit 2 Tln. Phosphorpentoxyd (MOUREU, *A. ch.* [7] 2, 187, 191). — Kp: 78°. Löslich in Wasser.

**Allylnitrosäure**  $C_3H_4O_3N_2 = CH_2 \cdot CH \cdot C(N \cdot OH)(NO_2)$ . *B.* Man versetzt die eiskalte Lösung von 1 g  $\gamma$ -Nitro-propylen-Natrium in 5 ccm Wasser mit 0,7 g Natriumnitrit, gelöst in 5 ccm Wasser, und tröpfelt das eiskalte Gemisch von 1 g konz. Schwefelsäure und 5 ccm Wasser hinzu; man gibt hierauf verdünnte Natronlauge bis zur Rotfärbung, dann verdünnte Schwefelsäure bis zur Farblosigkeit hinzu, schüttelt mit Bariumcarbonat, filtriert, säuert an, extrahiert viermal mit  $\frac{1}{6}$  Vol. Äther, verdunstet die ätherische Lösung, preßt die erhaltenen Krystalle zwischen Fließpapier ab und krystallisiert sie aus wenig Wasser um (ASKENASY, V. MEYER, *B.* 25, 1703). — Lange Nadeln. F: 68°. Explodiert heftig bei 95°.

#### Substitutionsprodukte der Acrylsäure und ihre funktionellen Derivate.

**1-Chlor-propen-(1)-säure-(3),  $\beta$ -Chlor-äthylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Chlor-acrylsäure**  $C_3H_3O_2Cl = CHCl \cdot CH \cdot CO_2H$ . *B.* Trichlormilchsäureäthylester geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in alkoholische Lösung in  $\beta$ -Chlor-acrylsäureäthylester über (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 85; WALLACH, *A.* 193, 31). Bei anhaltendem Behandeln von Chloralid  $CCl_3 \cdot CH \cdot CO \cdot O$

(Trichlormilchsäure-trichloräthylidenester)  $O \text{---} CH \cdot CCl_3$  (Syst. No. 2738) in Alkohol mit Zink und Salzsäure, neben  $\beta, \beta$ -Dichlor-acrylsäure (WALLACH, *A.* 193, 6, 28; OTTO, *A.* 239, 263). Beim Behandeln von  $\beta, \beta$ -Dichlor-propionsäureäthylester mit 3 Mol.-Gew. alkoholischem Kali (OTTO, *A.* 239, 269). Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Propiolsäure  $C_3H_4O_2$  mit konzentrierter Salzsäure (BANDROWSKI, *B.* 15, 2702). — Blätter. F: 84° bis 85° (WALLACH, *A.* 193, 30). — Durch Einw. von rauchender Salzsäure bei 85° entsteht  $\beta, \beta$ -Dichlor-propionsäure (OTTO). Bleibt beim Erhitzen mit Baryt auf 130° unzersetzt (WALLACH, *A.* 203, 94; vgl. PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 89). —  $AgC_3H_2O_2Cl$ . Nadeln (WALLACH, *A.* 193, 30).

**Äthylester**  $C_5H_9O_2Cl = CHCl:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Siehe bei der Säure. Entsteht auch durch Veresterung der Säure (WALLACH, *A.* 193, 30). — Kp: ca. 146° (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 88), 143–145° (WALLACH).

**2-Chlor-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha$ -Chlor-äthylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Chlor-acrylsäure**  $C_3H_3O_2Cl = CH_2:CCl \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 4–5-stündigem Erwärmen von 20 g  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-propionsäure  $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$  mit der Lösung von 24 g KOH in 200 cem absolutem Alkohol (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 242). Beim Behandeln von  $\alpha,\beta$ -Dichlor-propionsäure  $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CO_2H$  mit Baryt (WERIGO, WERNER, *A.* 170, 168; vgl. OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 243) oder mit alkoholischem Kali (WERIGO, MELIKOW, *B.* 10, 1499). Aus  $\alpha$ -Chlor-hydracrylsäure  $HO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$  bei der Destillation mit Schwefelsäure (MELIKOW, *J. pr.* [2] 61, 554). — Nadeln; F: 65°; verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur (W., W.). — Durch Einw. von rauchender Salzsäure bei 100° entsteht  $\alpha,\beta$ -Dichlor-propionsäure (W., M.; O., B.).

Salze: OTTO, BECKURTS. —  $KC_3H_3O_2Cl + H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich bei 60–70°. —  $AgC_3H_3O_2Cl$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $Ba(C_3H_3O_2Cl)_2 + 2H_2O$ . Blättchen oder Warzen. Schwieriger löslich als das Kaliumsalz.

**1.1-Dichlor-propen-(1)-säure-(3),  $\beta,\beta$ -Dichlor-acrylsäure**  $C_3H_2O_2Cl_2 = CCl_2:CH \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht bei der Reduktion von Chloralid (Trichlormilchsäure-trichloräthylidenester) (Syst. No. 2738) mit Zink und Salzsäure in Alkohol, am besten wenn man die Reduktion unterbricht, während noch ein Teil des Chlorids unangegriffen ist; man gießt vom überschüssigen Zink ab, destilliert den Alkohol usw. bis 100° ab, versetzt den Rückstand mit konz. Salzsäure, schüttelt mit Äther aus, verdunstet den Äther und krystallisiert die erhaltenen Krystalle aus Chloroform um (WALLACH, *A.* 193, 6, 20; 203, 84). — Monokline (BODEWIG, *A.* 193, 21) Prismen (aus Chloroform). Sehr flüchtig, zersetzt sich aber beim Destillieren. F: 76–77°. Über den Schmelzpunkt (bis 120°) erhitzt, dann langsam auf 60° und hierauf rasch abgekühlt, erniedrigt die Substanz ihren Schmelzpunkt auf 63–64°; beim Aufbewahren erhöht sich aber der Schmelzpunkt wieder auf 76–77°. Schwer löslich in Wasser, ungemein leicht löslich in Äther und Chloroform. — Die Säure und ihre Ester nehmen direkt kein Brom auf (W., *A.* 193, 26). Die Säure wird von Wasser bei 150–200° nicht angegriffen, zerfällt aber beim Kochen mit Barytwasser in  $C_2HCl$ , HCl und  $CO_2$ , offenbar unter vorangehender Bildung von Chlorpropionsäure  $C_3HClO_2$  (W., *A.* 203, 87, 92). Beim Erhitzen des Äthylesters der Säure mit  $Ag_2O$  auf 125° und Verseifen des Rückstandes mit Ätzkalk entsteht Malonsäure (W., *A.* 193, 25).

Salze.  $KC_3H_2O_2Cl_2$ . Tafeln (W., *A.* 193, 24). —  $AgC_3H_2O_2Cl_2$ . Nadeln (aus verdünntem Alkohol) (W., *A.* 193, 23). —  $Ca(C_3H_2O_2Cl_2)_2 + 2H_2O$ . Tafeln (W., *A.* 203, 86). Das Calciumsalz krystallisiert manchmal auch in Nadeln. —  $Ba(C_3H_2O_2Cl_2)_2 + 2H_2O$ . Tafeln (W., *A.* 203, 85). —  $Zn(C_3H_2O_2Cl_2)_2 + 2H_2O$ . Prismen (W., *A.* 193, 24).

**Äthylester**  $C_5H_4O_2Cl_2 = CCl_2:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Sättigen der alkoholischen Lösung von  $\beta,\beta$ -Dichlor-acrylsäure mit Chlorwasserstoff (WALLACH, *A.* 193, 22). Entsteht auch neben  $\beta,\beta$ -Dichlor-acrylsäure bei der Reduktion von Chloralid mit Zink und Salzsäure in Alkohol (W.). — Kp: 173–175°. — Wird durch Schütteln mit Kalkhydrat leicht verseift.

**Chlorid**  $C_3HOCl_3 = CCl_2:CH \cdot COCl$ . *B.* Aus  $\beta,\beta$ -Dichlor-acrylsäure und Phosphor-pentachlorid (WALLACH, *A.* 193, 25). — Siedet über 145°.

**Amid**  $C_3H_3ONCl_2 = CCl_2:CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Einw. von trockenem Ammoniak auf  $\beta,\beta$ -Dichlor-acrylsäurechlorid (W., *A.* 193, 25). — Nadeln (aus  $CHCl_3$ ). F: 112–113°.

**1.2-Dichlor-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha,\beta$ -Dichlor-acrylsäure**  $C_3H_2O_2Cl_2 = CHCl:CCl \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von kaltem wäßr. Alkalien auf Mucocochlorsäure, neben Ameisensäure (BENNETT, HILL, *B.* 12, 656; *Am.* 3, 168). Beim Erhitzen von Dichlormaleinsäureimid mit Wasser auf 125° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2397). Beim Erhitzen von Perchlorpyrokoll-oktachlorid (Syst. No. 3589) mit Wasser auf 130° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2392). Aus 1.2.4.4-Tetrachlor-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (Syst. No. 668) mit wäßr. Natronlauge (von 10%/o) und etwas Alkohol, neben Dichloressigsäure (ZINCKE, *B.* 24, 918). — Monokline (MELVILLE, *Am.* 4, 174) Prismen (aus Chloroform). F: 85–86° (B., H.), 87–88° (Z.). Verflüchtigt sich rasch an der Luft (B., H., vgl. aber Z.). In Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform sehr leicht löslich, schwer in kaltem, leicht in siedendem Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin (B., H.). — Liefert mit Brom bei 100°  $\alpha,\beta$ -Dichlor- $\alpha,\beta$ -dibrom-propionsäure vom Schmelzpunkt 94–95° (HILL, MABERY, *B.* 14, 1679; *Am.* 4, 267).

Salze: BENNETT, HILL. —  $KC_3H_2O_2Cl_2$ . Nadeln (aus Wasser). —  $AgC_3H_2O_2Cl_2$ . Sehr feine, lange Nadeln. Unzersetzt löslich in heißem Wasser. —  $Ca(C_3H_2O_2Cl_2)_2 + 3H_2O$ . Sehr

lösliche Nadeln. —  $Ba(C_3HO_2Cl_2)_2 + H_2O$ . Blättchen. 100 Tle. der wäbr. Lösung enthalten bei 18—18,5° 6,23 Tle. wasserfreies Salz.

**Trichlorpropensäure, Trichloracrylsäure**  $C_3HO_2Cl_3 = CCl_2:CCl \cdot CO_2H$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen von  $\alpha\beta\beta$ -Trichlor- $\beta$ -brom-propionsäure mit etwas überschüssigem Ätzbaryt (MABERY, *Am.* 9, 3). Der Orthotriäthylester (s. u.) bildet sich aus Hexachlorpropylen und Natriumäthylatlösung; man führt ihn durch Schütteln mit konz. Salzsäure in Trichloracrylsäureäthylester über, den man dann mit alkoholischem Kali verseift (FRITSCH, *A.* 297, 315). Trichloracrylsäure entsteht auch aus Hexachlor-cyclopentandion-(1.3) durch Spaltung mittels 10%iger Natronlauge (ZINCKE, ROHDE, *A.* 299, 380). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). *F.*: 76° (M.), 74—75° (Z., R.H.), 73° (F.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (M.), heißem Wasser (F.), schwer löslich in kaltem Wasser (F.); Wasser löst bei 20° 6,0% Säure (M.). — Salze: MABERY. —  $KC_3O_2Cl_3$ . Unregelmäßige Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich schon bei 80°. —  $AgC_3O_2Cl_3$ . Feine Nadeln. Kann unzersetzt aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. —  $Ca(C_3O_2Cl_3)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. —  $Ba(C_3O_2Cl_3)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln.

**Äthylester**  $C_5H_5O_2Cl_3 = CCl_2:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Schütteln von Orthotrichloracrylsäuretriäthylester (s. u.) mit konz. Salzsäure (FRITSCH, *A.* 297, 316). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{50}$ : 112—114°;  $Kp$ : 192—194°.  $D_{20}^4$ : 1,3740.  $n_D^{20}$ : 1,4839. — Liefert durch Einw. von Natriumalkoholat-Lösung  $\alpha$ -Chlor- $\beta\beta$ -diäthoxy-acrylsäureäthylester.

**Triäthylester der Orthotrichloracrylsäure**  $C_9H_{15}O_3Cl_3 = CCl_2:CCl \cdot C(O \cdot C_2H_5)_3$ . *B.* Aus Hexachlorpropylen und Natriumäthylatlösung (FRITSCH, *A.* 297, 315). — Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit.  $Kp_{50}$ : 149°;  $Kp$ : 236—237°.  $D_{20}^4$ : 1,2183.  $n_D^{20}$ : 1,4649.

**Trichloracrylsäureanhydrid**  $C_6O_3Cl_6 = (CCl_2:CCl \cdot CO)_2O$ . *B.* Durch Erhitzen von 10 g Trichloracrylsäure mit 5 g Phosphorpentachlorid auf ca. 80° (FRITSCH, *A.* 297, 317). — Krystallinisch. *F.*: 39—40°. Unlöslich in Wasser.

**Trichloracrylsäureamid**  $C_3H_2ONCl_3 = CCl_2:CCl \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man stellt durch Erwärmen von Trichloracrylsäure mit  $PCl_5$  rohes Trichloracrylsäurechlorid her und gibt dasselbe zu konz. kaltem Ammoniak (FRITSCH, *A.* 297, 317). — Farblose Nadeln. *F.*: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

### 1-Brom-propen-(1)-säure-(3), $\beta$ -Brom-acrylsäure $C_3H_3O_2Br = CHBr:CH \cdot CO_2H$ .

*B.* Aus Tribrommilchsäure-trichloräthylidenester  $CBBr_3 \cdot CH \cdot CO \cdot O$  (Syst. No. 2738)

$O \text{ — — — } CH \cdot CCl_3$   
bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in Alkohol (WALLACH, *A.* 193, 55). Aus  $\beta\beta$ -Dibrom-propionsäure bei der Einw. von alkoholischem Kali (THOMAS-MAMERT, *C. r.* 118, 653). Aus Propargylsäure  $C_3H_3O_2$  und  $HBr$  (BANDROWSKI, *B.* 15, 2702; STOLZ, *B.* 19, 541). — Krystalle (aus Äther). *F.*: 115—116°. — Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei 100°  $\beta\beta$ -Dibrom-propionsäure (THOMAS-MAMERT).

**2-Brom-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha$ -Brom-acrylsäure**  $C_3H_3O_2Br = CH_2:CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von (1 Mol.-Gew.)  $\alpha\alpha$ -Dibrom-propionsäure mit (3 Mol.-Gew.) alkoholischem Kali (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 333); quantitative Untersuchung über die Bildung aus  $\alpha\alpha$ -Dibrom-propionsäure beim Kochen mit Wasser, sowie mit Natronlauge: LOSSEN, KOWSKI, *A.* 342, 133. Aus  $\alpha\beta$ -Dibrom-propionsäure (die weit leichter als  $\alpha\alpha$ -Dibrom-propionsäure zerfällt) und alkoholischem Kali (WAGNER, TOLLENS, *A.* 171, 340; vgl. WALLACH, *A.* 193, 57; ERLÉNMEYER, *B.* 14, 1867; OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 245); quantitative Untersuchung über die Bildung aus  $\alpha\beta$ -Dibrom-propionsäure beim Kochen mit Natronlauge: LOSSEN, KOWSKI, *A.* 342, 136. — *Darst.* Man löst 23 g käufliches (87%iges) Kaliumhydroxyd in 200 g Alkohol (von 90%), gießt die Lösung vom Bodensatz ab, setzt 40 g  $\alpha\beta$ -Dibrom-propionsäure zu, kocht auf, filtriert noch warm von der Hauptmenge des zuerst ausgeschiedenen  $KBr$  ab und reinigt das beim Erkalten auskrystallisierende Kaliumsalz durch Umkrystallisieren aus Wasser von noch beigemengtem, in Wasser leichter löslichem  $KBr$ ; die freie Säure gewinnt man aus dem Kaliumsalz durch Versetzen mit  $H_2SO_4$  und Ausschütteln mit Äther (WAG., *T.*, *A.* 171, 341). — Monoklin prismatische (HAUSHOFER, *J.* 1861, 690; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 227) Tafeln. *F.*: 69—70° (PH., *T.*; WAG., *T.*), 68° (L., K.). Schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig (L., K.). Zersetzt sich beim Destillieren (WAG., *T.*). In Wasser und Alkohol leicht löslich (PH., *T.*); ziemlich schwer löslich in Petroläther (L., K.). — Im Dunkeln beliebig lange haltbar (WAG., *T.*; L., K.). Geht beim Aufbewahren

am Lichte unter Abgabe von HBr in einen braunschwarzen, in Wasser, Alkohol und Alkalien leicht löslichen Sirup über (PH., T.; WAG., T.; L., K.) Beim Stehen über Schwefelsäure, auch unter Abschluß des Lichtes, entsteht „ $\beta$ -Acrylkolloid“<sup>1)</sup>  $(C_3H_4O_2)_x$  [poröse, in Wasser und Alkohol unlösliche Masse, die sich in konz. Ammoniak löst und daraus durch Säuren in Flocken gefällt wird] (WAG., T., A. 171, 345, 357; vgl. OTTO, BECKURTS, B. 18, 241 Anm. 2; LOSSEN, KOWSKI, A. 342, 133). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° zu  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionsäure (PH., T.; WAG., T.). Liefert beim Kochen mit 2 Äquivalenten Natronlauge Natriumbromid, Kohlendioxyd und Acetylen (L., K., A. 342, 135).

Salze: WAGNER, TOLLENS. —  $NH_4C_3H_4O_2Br$ . Blättchen. —  $NaC_3H_4O_2Br + H_2O$ . Sehr leicht lösliche Warzen. —  $KC_3H_4O_2Br$ . Rhombisch-bipyramidale (HAUSHOFER, J. 1881, 690; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 227) dünne Tafeln, löslich in Alkohol, schwer in Wasser. —  $AgC_3H_4O_2Br$ . Glänzende Blättchen, in Wasser schwer löslich. —  $Ca(C_3H_4O_2Br)_2 + 4H_2O$ . Seidenglänzende Nadeln. —  $Sr(C_3H_4O_2Br)_2 + H_2O$  (?). —  $Ba(C_3H_4O_2Br)_2 + 4H_2O$ . Mikroskopische Tafeln, in Alkohol und heißem Wasser leicht löslich. —  $Zn(C_3H_4O_2Br)_2$ . Mikroskopische Tafeln; schwer löslich in Alkohol. —  $Pb(C_3H_4O_2Br)_2$ . Blättchen.

Äthylester  $C_3H_4O_2Br = CH_2:CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -brom-acrylsäurem Silber und überschüssigem Äthylbromid bei 100° (WAGNER, TOLLENS, A. 171, 350; MICHAEL, Am. 9, 121; J. pr. [2] 35, 133). — Kp: 155–158,5° (WAGNER, TOLLENS);  $K_{P_{33}}$ : 75–77° (MICHAEL, Am. 9, 122; J. pr. [2] 35, 134). — Gibt beim Erwärmen unter Abgabe von  $C_2H_5Br$  „ $\gamma$ -Acrylkolloid“  $(C_3H_4O_2)_x$  [einen amorphen Körper, unlöslich in Ammoniak] (W., T., A. 171, 350, 358, 359). Liefert mit Natriumäthylat  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -äthoxy-propionsäure-äthylester (MICHAEL, J. pr. [2] 60, 413).

1-Chlor-1-brom-propen-(1)-säure-(3),  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -brom-acrylsäure  $C_3H_3O_2ClBr = CBrCl:CH \cdot CO_2H$ . B. Aus Brompropionsäure  $C_3H_5O_2Br$  und bei 0° gesättigter Salzsäure, in der Kälte (MABERY, LLOYD, Am. 3, 127). — Längliche flache Prismen oder Nadeln (aus warmem Wasser); F: 70°; sublimiert leicht; leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, löslich in 17,41 Tln. Wasser von 20° (M., L.). — Gibt mit Chlor in Chloroform an der Sonne  $\alpha,\beta,\beta$ -Trichlor- $\beta$ -brom-propionsäure (MABERY, Am. 9, 1). — Salze: MABERY, LLOYD. —  $KC_3H_3O_2ClBr (= K\bar{A})$ . Prismen. —  $Ag\bar{A}$ . Mikroskopische Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser. —  $CaA_2 + 4H_2O$ . Nadeln; sehr leicht löslich in heißem Wasser. —  $BaA_2 + 2H_2O$ . Monokline (?) Prismen. Löslich in 6,985 Tln. Wasser von 20°.

1.2-Dichlor-1-brom-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha,\beta$ -Dichlor- $\beta$ -brom-acrylsäure  $C_3H_3O_2Cl_2Br = CClBr:CCl \cdot CO_2H$ . Mit dieser Formel, die theoretisch zwei diastereoisomeren Verbindungen zukommen kann, werden die folgenden drei z. T. vielleicht nicht einheitlichen Präparate beschrieben:

a) Präparat vom Schmelzpunkt 75–78°. B. Beim Versetzen von  $\alpha,\beta$ -Dichlor- $\beta,\beta$ -dibrom-propionsäure  $CClBr_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$  (aus  $CBr_2 \cdot CH \cdot CO_2H$  und Chlor) mit etwas mehr als der berechneten Menge Barytwasser; nach 24-stündigem Stehen säuert man mit HCl an und schüttelt mit Äther aus (MABERY, NICHOLSON, Am. 6, 167). — Schuppen (aus Wasser). F: 75–78°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. 100 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 20° 4,76 Tle. Säure. —  $KC_3O_2Cl_2Br (= K\bar{A})$ . Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag\bar{A}$ . Tafeln (aus heißem Wasser). —  $CaA_2 + 3H_2O$ . Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. —  $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Prismen.

b) Präparat vom Schmelzpunkt 78–80°. B. Beim 24-stündigen Stehen von  $\alpha,\beta$ -Dichlor- $\alpha,\beta$ -dibrom-propionsäure  $CHClBr \cdot CClBr \cdot CO_2H$  vom Schmelzpunkt 118–120° (aus  $CHBr:CHBr \cdot CO_2H$  und Chlor) mit Barytwasser (in schwach alkalischer Lösung); man entzieht die Säure der angesäuerten Lösung durch Äther (MABERY, Am. 9, 8). — Schiefe Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 78–80°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in kaltem Chloroform, Schwefelkohlenstoff. 100 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 20° 6,91 Tle. Säure. —  $KC_3O_2Cl_2Br (= K\bar{A})$ . Nadeln. —  $Ag\bar{A}$ . Nadeln, die sich aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen. —  $CaA_2 + 4H_2O$ . Nadeln. —  $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Tafeln.

c) Präparat vom Schmelzpunkt 85°. B. Bei 24-stündigem Stehen von  $\alpha,\beta$ -Dichlor- $\alpha,\beta$ -dibrom-propionsäure  $CHClBr \cdot CClBr \cdot CO_2H$  vom Schmelzpunkt 94–95° (aus  $CHCl:CCl \cdot CO_2H$  und Brom) mit Barytwasser (in schwach alkalischer Lösung); man säuert an und schüttelt mit Äther aus (MABERY, Am. 9, 6). — Schiefe Prismen (aus Wasser). F: 85°. Leicht

<sup>1)</sup> „ $\alpha$ -Acrylkolloid“  $(C_3H_4O_2)_x$  s. bei  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-propionsäure (S. 257) und bei  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propionsäure (S. 258);  $\gamma$ -Acrylkolloid  $(C_3H_4O_2)_x$  s. u. bei  $\alpha$ -Brom-acrylsäureäthylester.

löslich in Alkohol und Äther, weniger in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. 100 Tle. der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei 20° 2,59 Tle. Säure. —  $KC_2O_2Cl_2Br$  (= KA). Nadeln. —  $Ag\bar{A}$ . Nadeln. Krystallisiert unzersetzt aus heißem Wasser. —  $CaA_2 + 4H_2O$ . Tafeln. —  $BaA_2 + 3H_2O$ . Tafeln.

**1.1-Dibrom-propen-(1)-säure-(3),  $\beta,\beta$ -Dibrom-acrylsäure**  $C_3H_2O_2Br_2 = CBr_2:CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Tribrombernsteinsäure mit Wasser (FITTIG, PETRI, *A.* 195, 70; LOSSEN, BERGAU, *A.* 348, 267). Aus Brompropionsäure  $C_3HO_2Br$  und  $HBr$  (HILL, *B.* 12, 659, 660; *Am.* 3, 172). — Scheidet sich aus heißer wäbr. Lösung als ein Öl aus, das nach einiger Zeit zu perlmutterglänzenden Blättchen erstarrt (F., P.; H.). *F.*: 85–86° (F., P.; H.). Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 243–250° (F., P.). 100 Tle. der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei 20° 3,355 Tle. (F., P.), 2,98 Tle. (H.), bei 90° 8,2 Tle. (LOSSEN, BERGAU) Säure. — Verbindet sich mit  $HBr$  (F., P.; MABERY, ROBINSON, *Am.* 5, 254). —  $Ca(C_3HO_2Br)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. In kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich (F., P.). —  $Ba(C_3HO_2Br)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Kleine viereckige Tafeln (FITTIG, PETRI). Enthält nach HILL  $2H_2O$ ; in 100 Tln. der gesättigten wäbr. Lösung sind bei 20° 11,22 Tle. wasserfreies Salz enthalten (HILL).  
**Äthylester**  $C_5H_6O_2Br_2 = CBr_2:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta,\beta$ -Dibrom-acrylsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (FITTIG, PETRI, *A.* 195, 72). — Flüssig; siedet unter geringer Zersetzung bei 212–214° (korr.).

**1.2-Dibrom-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha,\beta$ -Dibrom-acrylsäure**  $C_3H_2O_2Br_2 = CHBr:CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Eintragen von Mucobromsäure in mit Wasser angerührtes Barythydrat (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1673; *Am.* 3, 111). Durch Kochen von  $\alpha,\alpha,\beta$ -Tribrom-propionsäure mit 2 Mol.-Gew. alkoholischen Kalis (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 104); oder beim Stehenlassen dieser Säure mit 1 Mol.-Gew. Barythydrat (HILL, ANDREWS, *B.* 14, 1676; *Am.* 4, 177). Beim Stehen von  $\alpha,\beta,\beta$ -Tribrom-propionsäure mit Barytwasser (HILL, ANDREWS, *Am.* 4, 181). Beim Versetzen einer wäbr. Lösung von Propargylsäure  $C_3H_3O_2$  mit Brom (BANDROWSKI, *B.* 15, 2703). — Säulen. *F.*: 85–86° (J., H.; HILL, *B.* 12, 659 Anm.; *Am.* 4, 171). Verflüchtigt sich nur langsam mit den Wasserdämpfen (J., H.). 100 Tle. der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei 18° 4,92 Tle. (H., *Am.* 4, 171; H., A., *B.* 14, 1678). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin (J., H.). — Liefert beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser  $CO_2$ , Bromacetylen und Malonsäure (J., H.). Mit Chlor im Sonnenlicht entsteht  $\alpha,\beta$ -Dichlor- $\alpha,\beta$ -dibrom-propionsäure vom Schmelzpunkt 118–120° (HILL, MABERY, *B.* 14, 1680; *Am.* 4, 270; MABERY, *Am.* 9, 8). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° zu  $\alpha,\beta,\beta$ -Tribrom-propionsäure (HILL, *Am.* 3, 116; HILL, ANDREWS, *Am.* 4, 180).

**Salze:**  $KC_3HO_2Br_2$  (= KA). Feine Nadeln oder sechseckige Tafeln (JACKSON, HILL, *Am.* 3, 113; H., *Am.* 4, 173; H., ANDREWS, *B.* 14, 1678). — Das saure Kaliumsalz krystallisiert in Nadeln (H., *Am.* 4, 171; H., A., *B.* 14, 1678). —  $Ag\bar{A}$ . Nadeln (aus heißem Wasser) (J., H., *B.* 11, 1674; *Am.* 3, 112). —  $CaA_2 + 3H_2O$ . Nadeln (J., H., *Am.* 3, 112; H., *Am.* 4, 173; H., A., *B.* 14, 1678). —  $BaA_2 + H_2O$  (H., *Am.* 4, 172; H., A., *B.* 14, 1678). Tafeln (aus Alkohol) (J., H., *B.* 11, 1674; *Am.* 3, 111). 100 Tle. der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei 18° 5,9 Tle. wasserfreies Salz (H.; H., A.). —  $PbA_2 + H_2O$  (H., *Am.* 4, 173; H., A., *B.* 14, 1678).

**2-Chlor-1.1-dibrom-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha$ -Chlor- $\beta,\beta$ -dibrom-acrylsäure**  $C_3HO_2ClBr_2 = CBr_2:CCl \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Eintragen von Brompropionsäure  $C_3HO_2Br$  in eine abgekühlte Lösung von Chlorbrom in Chloroform (dargestellt durch Sättigen einer Lösung von Brom in Chloroform mit Chlor bei 0°) (MABERY, LLOYD, *Am.* 6, 158). — Triklone (?) (vgl. HUNTINGTON, *Am.* 6, 158; *Groth, Ch. Kr.* 3, 210) Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). *F.*: 104°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und in Chloroform, löslich in  $CS_2$ . 100 Tle. einer gesättigten wäbr. Lösung von 20° enthalten 5,43 Tle. Säure. —  $KC_3O_2ClBr_2$  (= KA). Amorphe zerfließliche Masse. —  $Ag\bar{A}$ . Tafeln (aus heißem Wasser). —  $CaA_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. —  $BaA_2 + 3H_2O$ . Lange flache Nadeln.

**1-Chlor-1.2-dibrom-propen-(1)-säure-(3),  $\beta$ -Chlor- $\alpha,\beta$ -dibrom-acrylsäure**  $C_3HO_2ClBr_2 = CBrCl:CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Versetzen von  $\beta$ -Chlor- $\alpha,\beta,\beta$ -tribrom-propionsäure  $CClBr_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$  mit (1 Mol.-Gew.) Ätzbaryt (MABERY, LLOYD, *Am.* 6, 162). — Schiefe triklone (?) (HUNTINGTON, *Am.* 6, 162) Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). *F.*: 99°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in  $CS_2$  und  $CHCl_3$ . 100 Tle. der gesättigten wäbr. Lösung von 20° enthalten 2,6 Tle. Säure. — Durch  $AgNO_3$  wird sofort  $AgBr$

gefällt. —  $\text{KC}_3\text{O}_2\text{ClBr}_2 (= \text{KA})$ . Sehr zerfließliche, amorphe Masse. —  $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{BaA}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. 100 Tle. der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei  $20^\circ$  25,97 Tle. Salz.

**Tribrompropensäure, Tribromacrylsäure**  $\text{C}_3\text{HO}_2\text{Br}_3 = \text{CBr}_2:\text{CBr}:\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrabrom-propionsäure mit alkoholischem Kali (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 110; HILL, MABERY, *Am.* 4, 267). Analog aus  $\alpha,\beta,\beta,\beta$ -Tetrabrom-propionsäure (MABERY, ROBINSON, *Am.* 5, 254). Aus Brompropionsäure und Brom (HILL, *Am.* 3, 178). — Triklin (BECKE, *M.* 2, 111); monoklin (MELVILLE, *Am.* 4, 277). *F.*:  $117^\circ$  (MAU., S.),  $118^\circ$  (H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (H.). 100 Tle. der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei  $20^\circ$  1,35 Tle. Säure (H.). — Verbindet sich selbst bei  $200^\circ$  nicht mit Brom (MAU., S.). Das Bariumsalz zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf  $120^\circ$  in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  und Tribromäthylen (MAU., S.). Die freie Säure bleibt beim Kochen mit Baryt unverändert; alkoholisches Kali wirkt bei Siedehitze langsam ein (H.). —  $\text{AgC}_3\text{O}_2\text{Br}_3$ . Kleine sechseckige Tafeln (H.). —  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{O}_2\text{Br}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Seideglänzende Nadeln (MAU., S.); enthält nach HILL (vgl. H., MAB., *Am.* 4, 267 Anm.) nur  $1\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{O}_2\text{Br}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Seideglänzende Nadeln (MAU., S.); enthält nach HILL nur  $3\text{H}_2\text{O}$ . 100 Tle. der gesättigten wäbr. Lösung enthalten 23,65 Tle. des wasserfreien Salzes (H.).

**1(?) -Jod-propen-(1)-säuren-(3),  $\beta$ -(?) -Jod-acrylsäuren**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{I} = \text{CHI}:\text{CH}:\text{CO}_2\text{H}$  (?).

a)  $\beta$  (?) -Jod-acrylsäure vom Schmelzpunkt  $139\text{--}140^\circ$  [stereoisomer mit der Jodacrylsäure vom Schmelzpunkt  $65^\circ$  (?)]. *B.* Beim Versetzen einer wäbr. Lösung von Propargylsäure  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2$  mit verdünnter Jodwasserstoffsäure (BANDROWSKI, *B.* 15, 2703; STOLZ, *B.* 19, 542). Wurde einmal durch Umkrystallisieren der bei  $65^\circ$  schmelzenden Jod-acrylsäure aus Ligroin erhalten (Str.). — Ziemlich große Krystallblätter, *F.*:  $139\text{--}140^\circ$  (B.),  $140^\circ$  (Str.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (B.); viel weniger löslich in Ligroin als die Jodacrylsäure vom Schmelzpunkt  $65^\circ$  (Str.). —  $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{I})_2$ . Weißer krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (B.).

b)  $\beta$  (?) -Jodacrylsäure vom Schmelzpunkt  $65^\circ$  [stereoisomer mit der Jodacrylsäure vom Schmelzpunkt  $139\text{--}140^\circ$  (?)]. *B.* Aus Propargylsäure und konz. Jodwasserstoffsäure (STOLZ, *B.* 19, 542). — Vierseitige Prismen (aus Ligroin). *F.*:  $65^\circ$ . In Ligroin viel leichter löslich als die bei  $140^\circ$  schmelzende Jodacrylsäure. — Ging einmal beim Umkrystallisieren aus Ligroin in die bei  $140^\circ$  schmelzende Jodacrylsäure über.

**2-Chlor-1-jod-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jod-acrylsäure**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{ClI} = \text{CHI}:\text{CCl}:\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Übergießen von Chlor-fumarsäure-jodosochlorid mit Alkohol bei Zimmertemperatur, wobei primär Chlor-acrylsäure-jodosochlorid entsteht, das sich nach kurzer Zeit unter Selbsterhitzung wieder löst und in  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jod-acrylsäure übergeht (THIELE, PETER, *B.* 38, 2844; A. 369, 127). Aus  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jodoso-acrylsäure oder aus Chlor-acrylsäure-jodosochlorid durch Reduktion mit schwefliger Säure (TH., P.). — Gelbliche Blättchen (aus Ligroin). *F.*:  $88\text{--}89^\circ$ . — Gibt mit Chlor in Chloroform ihr Jodosochlorid wieder zurück.

$\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jodoso-acrylsäure  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{ClI} = \text{CH}(\text{IO}):\text{CCl}:\text{CO}_2\text{H}$  bezw.  $\begin{array}{c} \text{Cl} \text{---} \text{CO} \\ | \quad \diagup \\ \text{HC} \text{---} \text{I}(\text{OH}) \end{array} \text{O}$ .

*B.* Aus Chlor-fumarsäure-jodosochlorid oder Chlor-acrylsäure-jodosochlorid durch siedendes Wasser (THIELE, PETER, *B.* 38, 2844; A. 369, 127). — Prismen (aus Wasser), die bei  $150^\circ$  gelblich werden, bei  $173^\circ$  erweichen und sich bei  $183^\circ$  zersetzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Schweflige Säure reduziert zu  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jod-acrylsäure.

$\alpha$ -Chlor-acrylsäure- $\beta$ -jodosochlorid  $\text{C}_3\text{HO}_2\text{Cl}_2\text{I} = \begin{array}{c} \text{Cl} \text{---} \text{CO} \\ | \quad \diagup \\ \text{HC} \text{---} \text{I}(\text{Cl}) \end{array} \text{O}$ . *B.* Entsteht (unter

$\text{CO}_2$ -Entwicklung) beim Übergießen von Chlor-fumarsäure-jodosochlorid mit eiskaltem Alkohol (THIELE, PETER, *B.* 38, 2844). Durch Einw. von Chlor auf  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jod-acrylsäure in Chloroform (TH., P., A. 369, 127). — Nadeln (aus Essigester + Ligroin). Schmilzt bei  $146\text{--}147^\circ$  (nach voraufgehendem Sintern); färbt sich am Licht rot; macht aus Jodkalium Jod frei (TH., P., *B.* 38, 2844). — Gibt beim Kochen mit Wasser  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jodoso-acrylsäure (TH., P., A. 369, 127). Liefert mit schwefliger Säure  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jod-acrylsäure (TH., P., *B.* 38, 2845; A. 369, 127).

**1-Chlor-2-jod- oder 2-Chlor-1-jod-propen-(1)-säure-(3),  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -jod- oder  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jod-acrylsäure** [verschieden von der  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jod-acrylsäure von THIELE, PETER vom Schmelzpunkt  $88\text{--}89^\circ$ ]  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{ClI} = \text{CHCl}:\text{Cl}:\text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{CHI}:\text{CCl}:\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer ätherischen Lösung von Propionsäure mit (etwas mehr als

1 Mol.-Gew.) ICl (STOLZ, *B.* 19, 538). — Perlmutterglänzende Krystalle (aus Wasser). F: 72°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther usw., etwas weniger leicht in Ligroin (Str.). — Gibt mit Chlor eine Verbindung (Jodidchlorid oder Jodosochlorid), die sich bei ca. 95° zersetzt (THIELE, PETER, *A.* 369, 127).

**1-Brom- $\alpha$ -jod-propen-(1)-säure-(3),  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -jod-acrylsäure**  $C_3H_2O_2BrI = CBrI:CH:CO_2H$  oder  $CHBr:CI:CO_2H$ . *B.* Aus Brompropionsäure und konz. Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (HILL, *B.* 12, 660; *Am.* 3, 175). — Schuppen. F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, wenig in Benzol,  $CS_2$  oder Ligroin. 100 Tle. der gesättigten wäBr. Lösung enthalten bei 20° 1,7 Tle. Säure. —  $AgC_3HO_2BrI$ . Kurze Nadeln. —  $Ca(C_3HO_2BrI)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Gleicht dem Bariumsalze, ist aber in Wasser löslicher. —  $Ba(C_3HO_2BrI)_2 + 3H_2O$ . Feine Nadeln oder rektanguläre Tafeln. 100 Tle. der gesättigten wäBr. Lösung enthalten bei 20° 13,9 Tle. wasserfreies Salz.

**$\alpha$ -Brom-1-jod-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -jod-acrylsäure**  $C_3H_2O_2BrI = CHI:CBR:CO_2H$  oder  $CBrI:CH:CO_2H$ . *B.* Beim Auflösen von Jodpropionsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure (HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2284). — Nadeln (aus Wasser), F: 96°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (H., Str.). — Wird durch Kochen mit AgBr und Alkohol in eine Dibromacrylsäure vom Schmelzpunkt 85° umgewandelt (STOLZ, *B.* 19, 537).

**$\alpha$ -Brom- $\gamma$ -jod-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -jod-acrylsäure**  $C_3H_2O_2BrI = CHBr:CI:CO_2H$  oder  $CHI:CBR:CO_2H$ . *B.* Bei 1-stündigem Kochen einer ätherischen Lösung von Propionsäure mit (etwas mehr als 1 Mol.-Gew.) BrI (STOLZ, *B.* 19, 536). — Krystalle. F: 71°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger in Ligroin.

**$\alpha$ -Chlor-1-brom- $\gamma$ -jod-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -brom- $\gamma$ -jod-acrylsäure**  $C_3HO_2ClBrI = CClBr:CI:CO_2H$  oder  $CBrI:CCl:CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von Brompropionsäure mit einer ätherischen Lösung von Chlorjod (MABERY, LLOYD, *Am.* 4, 96). — Monokline (MELVILLE, *Am.* 4, 97) Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 115–116° (wenn aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert; die aus Wasser umkrystallisierte Säure schmilzt bei 110°). Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas weniger in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. —  $KC_3O_2ClBrI (= KA)$ . Sehr zerfließlich. — AgA. Prismen; wenig löslich in kaltem Wasser. —  $Ca\bar{A}_2 + H_2O$ . Nadeln. —  $Ba\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Rektanguläre Prismen. Die gesättigte wäBr. Lösung enthält bei 20° 20,3% Salz.

**$\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -brom-1-jod-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -brom- $\beta$ -jod-acrylsäure**  $C_3HO_2ClBrI = CClI:CBR:CO_2H$  oder  $CBrI:CCl:CO_2H$ . *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Jodpropionsäure und überschüssigem ClBr in Chloroform (STOLZ, *B.* 19, 539). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). F: 128–129°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, weniger in Ligroin.

**1,2-Dibrom-1-jod-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -jod-acrylsäure**  $C_3HO_2Br_2I = CBrI:CBR:CO_2H$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Jodpropionsäure in Chloroform mit Brom (HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2285). — Lange seideglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 147°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

**1 $\alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -jod-propen-(1)-säure-(3),  $\beta,\alpha$ -Dibrom- $\gamma$ -jod-acrylsäure**  $C_3HO_2Br_2I = CBr_2:CI:CO_2H$  oder  $CBrI:CBR:CO_2H$  [nach STOLZ (*B.* 19, 544) wahrscheinlich identisch mit  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -jod-acrylsäure vom Schmelzpunkt 147°]. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Brompropionsäure mit Bromjod und Erwärmen (MABERY, LLOYD, *Am.* 4, 92). — Monokline (MELVILLE, *Am.* 4, 93) Prismen (aus Wasser). F: 139–140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Die gesättigte wäBr. Lösung enthält bei 20° 3,4% Säure. — Liefert beim Erhitzen mit Brom auf 100° Tribromacrylsäure. —  $KC_3O_2Br_2I (= K\bar{A})$ . Zerfließliche Tafeln. — AgA. Scheidet sich aus heißen Lösungen in sechsseitigen Tafeln aus. —  $Ca\bar{A}_2$ . Nadeln. —  $Ba\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Prismen. Die gesättigte wäBr. Lösung enthält bei 20° 14,4% Salz.

**1,1-Dijod-propen-(1)-säure-(3),  $\beta,\beta$ -Dijod-acrylsäure**  $C_3H_2O_2I_2 = CI_2:CH:CO_2H$ . *B.* Beim Auflösen von Jodpropionsäure in rauchender Jodwasserstoffsäure (HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2284). — Prismen (aus Wasser). F: 133°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von der  $\alpha,\beta$ -Säure). Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

**1,2-Dijod-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha,\beta$ -Dijod-acrylsäure**  $C_3H_2O_2I_2 = CHI:CI:CO_2H$ . *B.* Aus Propionsäure und (etwas mehr als 2 At.-Gew.) Jod beim Kochen in Äther (HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2284) oder beim Erhitzen in Chloroform im Rohr auf 100° (BRUCK, *B.* 24, 4120). Aus  $\alpha$ -Jod- $\beta$ -jodoso-acrylsäure mit wäBr. schwefliger Säure (PETER, *A.* 369, 130). — Nadeln

oder Prismen (aus Wasser) (H., Str.); Prismen (aus Chloroform) (Br.). F: 106° (H., Str.), 104° (Br.). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen (H., Str.). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (Br.). — Esterbildung: SUDBOROUGH, LLOYD, *Soc.* 73, 92. —  $\text{AgC}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{I}_2$ . Blätter (Br.).

$\alpha$ -Jod- $\beta$ -jodoso-acrylsäure  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3\text{I}_2 = \text{CH}(\text{IO})\text{:CI}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  bezw.  $\begin{array}{c} \text{IC}-\text{CO} \\ || \quad \diagup \text{O} \\ \text{HC}-\text{I}(\text{OH}) \end{array}$ . B. Aus

Jodfumarsäurejodosochlorid durch siedendes Wasser (PETER, A. 369, 130). — Farblose Kryställchen (aus Wasser). F: 169–170°. — Macht aus Jodkalium Jod frei. Gibt mit wäbr. schwefliger Säure  $\alpha,\beta$ -Dijod-acrylsäure.

$\alpha$ -Chlor- $\gamma$ -dijod-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha$ -Chlor- $\beta,\gamma$ -dijod-acrylsäure  $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClI}_2 = \text{Cl}_2\text{:CCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{CClI}\text{:CI}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Jodpropionsäure und  $\text{CHI}$  (STOLZ, B. 19, 538). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). F: 143°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Ligroin, leichter in Alkohol und Äther.

2-Brom-1.1-dijod-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -dijod-acrylsäure  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{BrI}_2 = \text{Cl}_2\text{:CBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Erwärmen einer ätherischen Lösung von Jodpropionsäure mit Bromjod (HOMOLKA, STOLZ, B. 18, 2286). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). F: 182°.

1-Brom-1.2-dijod-propen-(1)-säure-(3),  $\beta$ -Brom- $\alpha,\beta$ -dijod-acrylsäure  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2\text{BrI}_2 = \text{CBrI}\text{:CI}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Erhitzen von Brompropionsäure mit einer ätherischen Jodlösung (MABERY, LLOYD, *Am.* 3, 124). — Fläche sechseckige Tafeln. F: 160°. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin. Löslich in 48,37 Tln. Wasser von 20°. —  $\text{KC}_3\text{O}_2\text{BrI}_2 (= \text{KA}) + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schiefe Prismen. —  $\text{AgA}$ . Schiefe Prismen, sehr wenig löslich in Wasser. —  $\text{CaA}_2$ . Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{BaA}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Fläche Prismen; löslich in 6,571 Tln. Wasser bei 20°.

Trijodpropensäure, Trijodacrylsäure  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_3\text{I}_3 = \text{Cl}_2\text{:CI}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei mehrstündigem Erwärmen einer ätherischen Lösung von Jodpropionsäure  $\text{C}_3\text{HIO}_2$  mit Jod (HOMOLKA, STOLZ, B. 18, 2286). — Große Prismen (aus Wasser). F: 207°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

## 2. Carbonsäuren $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ .

1. Buten-(1)-säure-(4),  $\beta$ -Propylen- $\alpha$ -carbonsäure, Vinyllessigsäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Man leitet in eine Suspension von Magnesium in Äther Kohlendioxyd ein, versetzt allmählich mit Allylbromid und zerlegt das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure (Ausbeute: 11% der Theorie) (HOUBEN, B. 36, 2897). Durch Reduktion von 3.4-Dibrom-butansäure mit Zinkstaub in Gegenwart von Alkohol (LESPIEAU, *Bl.* [3] 33, 63). Durch Erwärmen der Lösung von  $\beta$ -Brom-glutarsäure in Sodalösung oder Natronlauge (SSEMENOW, *JK.* 31, 392; C. 1899 II, 28; J. WISLICENUS, B. 32, 2047). Aus  $\beta$ -Oxy-glutarsäure durch Destillation im Vakuum, neben kleinen Mengen Glutaconsäure (FICHTER, A. KRAFFT, B. 32, 2799; vgl. AUTENRIETH, B. 36, 2539, 2547). — Reinigung: FICHTER, SONNEBORN, B. 35, 938. — Leicht flüchtige Flüssigkeit (F., K.). Bleibt im Chlорcalcium-Eis-Gemisch flüssig (F., S.). Besitzt anscheinend den Schmelzpunkt:  $-39^\circ$  (LESPIEAU, *Bl.* [3] 33, 467). Kp:  $163^\circ$  (F., S.); Kp<sub>12–14</sub>:  $71^\circ$  (F., S.),  $70–72^\circ$  (Av.). D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 1,013 (F., S.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,42572 (F., S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $3,83 \times 10^{-5}$  (FICHTER, PRISTER, A. 334, 201),  $4,65 \times 10^{-5}$  (ZELINSKY, IZGARYSCHEW, *JK.* 40, 1387; C. 1909 I, 532). Affinitätsmessungen durch Hydrolyse von Rohrzucker und von Methylacetat: FICHTER, MÜLLER, A. 348, 257. — Vinyllessigsäure lagert sich schon beim Kochen mit 5%iger wäbriger Schwefelsäure, sowie bei der Einw. von HBr bei 0° in feste Crotonsäure um (FICHTER, SONNEBORN, B. 35, 940). Liefert beim Kochen mit Natronlauge  $\beta$ -Oxy-buttersäure und etwas Crotonsäure (F., S.). Vereinigt sich mit Brom in Schwefelkohlenstoff zu  $\beta,\gamma$ -Dibrom-buttersäure (F., S.). Beim Erhitzen mit Anilin auf 160–180° entsteht  $\beta$ -Anilino-buttersäureanilid (AUTENRIETH, PRETZELL, B. 36, 1267; 36, 2538, 2550).

$\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_2$ . Flitterchen (F., S.). —  $\text{AgC}_4\text{H}_5\text{O}_2$  (F., K.). —  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (F., S.; H.). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2$ . Nadelchen (F., S.).

Äthylester der Vinyllessigsäure (?)  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (?). B. Eine wahrscheinlich als Vinyllessigester aufzufassende Verbindung entsteht durch Reduktion des  $\beta,\gamma$ -Dibrom-buttersäureäthylesters mit Zinkstaub in Gegenwart von Alkohol (LESPIEAU, *Bl.* [3] 33, 63). — Flüssig. Kp: 118–119°.

**Buten-(1)-amid-(4), Vinylessigsäureamid, Vinylacetamid**  $C_4H_7ON = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Einw. von Zinkstaub auf eine alkoholische Lösung von  $\beta, \gamma$ -Dibrom-buttersäureamid (BRULÉ, *Bl.* [4] 5, 1022). — Dünne Blättchen (aus Petroläther). *F.*: 72° bis 73°.

**Buten-(1)-nitril-(4), Vinylessigsäurenitril, Allylcyanid**  $C_4H_5N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Stehen von Senföf (Allyl-isothiocyanat) mit Wasser (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 281). Bei der Spaltung des im schwarzen Senfsamen befindlichen Glykosids Sinigrin („myrnsäuren Kaliums“) durch das Enzym „Myrosin“ in Gegenwart von Wasser entsteht Allylcyanid als Nebenprodukt (wahrscheinlich infolge der Einw. von Wasser auf das primär gebildete Allylisothiocyanat) (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 277; vgl. GADAMER, *Ar.* 235, 51). Allylcyanid entsteht auch beim Fällen des „myrnsäuren Kaliums“ mit Silbernitrat und Zerlegen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 270; vgl. GADAMER, *Ar.* 235, 68). Aus Allylchlorid mit wäbr. Cyankalium in der Kälte, neben geringen Mengen Brenzweinsäure (PINNER, *B.* 12, 2055). Aus Allylbromid und Cyankalium bei Gegenwart von etwas Wasser im Bombenrohr bei 110° (POMERANZ, *C.* 1907 I, 704; *A.* 351, 357). Aus Allylbromid, Cyankalium und Wasser durch 1 Monat langes Stehen bei gewöhnlicher Temperatur (LESPIEAU, *Bl.* [3] 33, 55; *C. r.* 137, 262). Aus Allyljodid und Cyankalium bei 110° (RINNE, TOLLENS, *A.* 159, 103). — Angenehm lauchartig riechende Flüssigkeit. *Kp.*: 119° (korr.) (W., K.), 117,8° (EIJKMAN, *C.* 1907 II, 1210). *D*<sub>20</sub><sup>4</sup>: 0,8491 (R., T.); *D*<sub>20</sub><sup>25</sup>: 0,8398 (W., K.); *D*<sub>15</sub><sup>4</sup>: 0,8351 (R., T.); *D*<sub>15</sub><sup>25</sup>: 0,8368 (E.). *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,40793 (E.). Dispersion: EIJKMAN, *C.* 1907 II, 1210. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure entsteht Essigsäure (KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 388). Erwärmt man Allylcyanid 1–2 Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 50–60°, so entsteht  $\beta$ -Chlor-buttersäure (PINNER, *B.* 12, 2056). Beim Sättigen mit Bromwasserstoff in der Kälte entsteht  $\beta$ -Brom-buttersäureamid (LESPIEAU, *C. r.* 139, 738; *Bl.* [3] 33, 58). Bei Einw. von trockenem Brom auf trockenes Allylcyanid (über  $P_2O_5$  destilliert) in Gegenwart von viel Chloroform bei niedriger Temperatur entsteht als Hauptprodukt  $\beta, \gamma$ -Dibrom-buttersäurenitril, daneben entstehen  $\alpha, \beta$ -Dibrom-buttersäurenitril und 2 ungesättigte Nitrile  $CH_2Br \cdot CH:CH \cdot CN$  (?) und  $CH_2:CH \cdot CHBr \cdot CN$  (?) (LESPIEAU, *C. r.* 137, 262; *Bl.* [3] 33, 65; BRULÉ, *Bl.* [4] 5, 1020; vgl.: PALMER, *Am.* 11, 91; LIPPMANN, *M.* 12, 407). Bei der Verseifung mit wäbr. oder alkohol. Kalilauge entsteht Crotonsäure (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 273; CLAUS, *A.* 131, 58; PINNER, *B.* 12, 2057). Beim Einleiten von HCl in ein Gemenge von Allylcyanid und Alkohol entsteht salzsaurer  $\beta$ -Chlor-butyrimino-äthyläther  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot C:(NH) \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl$  (PINNER, *B.* 17, 2007).

Allylcyanidallylalkoholat  $C_4H_5N + 3C_2H_5 \cdot OH$ . *B.* Aus Allylchlorid, Cyankalium und Allylalkohol (RINNE, TOLLENS, *Z.* 1870, 401). — *Kp.*: 95–96°.

**1-Brom-buten-(1)-säure-(4),  $\gamma$ -Brom-vinylessigsäure**  $C_4H_5O_2Br = CHBr:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus ihrem Nitril durch rauchende Salzsäure bei 100° (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 274). — *F.*: 58–59°. Löslich in Wasser, Äther und Eisessig. Riecht wie Buttersäure.

**Nitril, 1-Brom-buten-(1)-nitril-(4),  $\gamma$ -Brom-vinylessigsäure-nitril**  $C_4H_4NBr = CHBr:CH \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. von KCN auf „ $\beta$ -Epidibromhydrin“  $CHBr:CH \cdot CH_2Br$  (LESPIEAU, *A. ch.* [7] 11, 274). — *Kp*<sub>25</sub>: 95–98°.

**3-Brom-buten-(1)-nitril-(4),  $\alpha$ -Brom-vinylessigsäure-nitril**  $C_4H_4NBr = CH_2:CH \cdot CHBr \cdot CN$  (?). *B.* Eine wahrscheinlich als  $\alpha$ -Brom-vinylessigsäurenitril aufzufassende Verbindung entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von Brom in Chloroform-Lösung auf Allylcyanid (LESPIEAU, *Bl.* [3] 33, 65). — Nitrobenzolatartig riechende Flüssigkeit. *Kp*<sub>15</sub>: ca. 60°. — Fixiert in der Kälte kein Brom. Liefert bei der Einw. von HBr in der Kälte ein Amid vom Schmelzpunkt 108°, in der Hitze  $\alpha, \beta$ -Dibrom-buttersäure vom Schmelzpunkt 58–59°.

**2. Buten-(2)-säuren-(1),  $\alpha$ -Propylen- $\alpha$ -carbonsäuren, Äthyliden-essigsäuren,  $\beta$ -Methyl-acrylsäuren, Crotonsäure und Isocrotonsäure**  $C_4H_6O_2 = HC \cdot CH_2 \cdot CH=CH \cdot CO_2H$  (cis-Form) und  $HO_2C \cdot CH=CH \cdot CH_3$  (trans-Form).

*a* **Crotonsäure, feste Crotonsäure,  $\alpha$ -Crotonsäure**  $C_4H_6O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . Crotonsäure besitzt nach WISLICIENUS (*A.* 248, 281) die cis-Konfiguration, nach MICHAEL (*J. pr.* [2] 52, 363), nach BRUNTI, GORNI (*R. A. L.* [5] 8 I, 461; 13 I, 629) und nach PREIFFER (*Ph. Ch.* 48, 55) die trans-Konfiguration.

*Bildung.* Bei der Einw. von Aluminiumäthylat auf Acetaldehyd, neben anderen Verbindungen (TISCHTSCHENKO, *Ж.* 38, 398; *C.* 1906 II, 1310). — Bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Malonsäure, Paraldehyd und Eisessig auf 100° (KOMNENOS, *A.* 218,

149). Beim Erhitzen von 1 Tl. Brenztraubensäure mit 4–5 Tln. Essigsäureanhydrid und 5 Tln. Natriumacetat auf 160–180° (HOMOLKA, *B.* 18, 987). — Bei der trocknen Destillation von  $\alpha$ -brom-buttersäurem Natrium im Vakuum, neben anderen Produkten (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 101). Bei längerem Kochen von  $\alpha$ -Brom-buttersäure mit Wasser oder Erwärmen mit wäbr. Alkalien, neben anderen Produkten (FITTIG, THOMSEN, *A.* 200, 83); quantitativer Verlauf dieser Reaktion: LOSSEN, SMELKUS, *A.* 342, 140. In geringer Menge beim Kochen von  $\alpha$ -Brom-buttersäureester mit wäbr. oder alkohol. Kalilauge (BISCHOFF, WALDEN, *A.* 279, 102; HELL, LAUBER, *B.* 7, 560; vgl.: MICHAEL, BROWNE, *J. pr.* [2] 38, 12; *B.* 34, 4043). Durch Einw. von kalter n-Kalilauge auf  $\beta$ -Brom-buttersäure (LESPIEAU, *C. r.* 139, 739; *Bl.* [3] 33, 59). Beim Kochen von  $\beta,\gamma$ -Dichlor-butyronitril mit konz. Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor am Rückflußkühler (LESPIEAU, *Bl.* [3] 33, 465). — Bei der Destillation der  $\beta$ -Oxy-buttersäure (WISLICENUS, *Z.* 1869, 325; HEMILIAN, *A.* 174, 323). — Durch Erhitzen von Allylcyanid mit wäbr. Kalilauge (D: 1,28) im geschlossenen Rohr (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 273) oder mit alkohol. Kalilauge (CLAUS, *A.* 131, 61). Durch Oxydation von Crotonaldehyd an der Luft oder mit Silberoxyd (KEKULÉ, *A.* 162, 97, 111; CHARON, *A. ch.* [7] 17, 211) oder mit Silbernitrat und Baryt bezw. Natriumhydroxyd (DELÉPINE, BONNET, *C. r.* 149, 40; *Bl.* [4] 5, 882). Aus Vinyllessigsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Einw. von HBr bei 0° (FICHTER, SONNENBORN, *B.* 35, 940). Isocrotonsäure geht bei anhaltendem Erhitzen auf 170–180° teilweise in Crotonsäure über (HEMILIAN, *A.* 174, 330; ALBERTI, *B.* 9, 1194; MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 252; MORRELL, HANSON, *Soc.* 85, 1521). Crotonsäure entsteht bei der Reduktion der  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure (F: 99,2°) (SARNOW, *A.* 164, 97), der  $\alpha$ -Chlor-isocrotonsäure (F: 66°) (MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 270), oder der  $\beta$ -Chlor-crotonsäure (F: 94°) (GEUTHER, *Z.* 1871, 244; MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 248) mit Natriumamalgam. Bei der Reduktion von  $\alpha$ -Brom-crotonsäure (F: 106,5°) (MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] 38, 3) oder der  $\alpha$ -Brom-isocrotonsäure (F: 92°) (M., P., *J. pr.* [2] 38, 3; MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 266) mit Natriumamalgam. — Crotonsäure bildet sich neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation des Holzes und findet sich daher im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1357; vgl. BRÜHL, *A.* 235, 8).

**Darst.** Man kocht 1 Tl.  $\alpha$ -Brom-buttersäureäthylester mit 1,5 Tln. Diäthylanilin während mehrerer Stunden, versetzt nach dem Erkalten mit einer Mischung aus gleichen Teilen roher Salzsäure und Wasser, bis auf weiteren Säurezusatz keine Erwärmung mehr bemerkbar ist, trennt den Ester von der wäbr. Flüssigkeit, entwässert mit Calciumchlorid, fraktioniert und verseift den Ester (WAHL, *C. r.* 132, 693; vgl. THORPE, YOUNG, *Soc.* 83, 355). — Man reduziert Acetessigester mit Natriumamalgam in Gegenwart von genügend Wasser, säuert die erhaltene Lösung mit Schwefelsäure an, destilliert und schüttelt das Destillat mit Äther aus, wobei die Crotonsäure in den Äther übergeht (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 18, 482). — Darstellung aus Crotonaldehyd durch Oxydation mit Silbernitrat und Baryt oder Natronlauge: DELÉPINE, BONNET, *C. r.* 149, 40; *Bl.* [4] 5, 882; vgl. CHARON, *A. ch.* [7] 17, 212.

Trennung von Crotonsäure und Isocrotonsäure s. Reinigung der Isocrotonsäure S. 413.

Zum Umkrystallisieren von Crotonsäure eignet sich Ligroin (CHARON, *A. ch.* [7] 17, 213).

**Physikalische Eigenschaften.** Crotonsäure krystallisiert aus heißem Wasser beim Erkalten in Nadeln, beim Verdunsten über Schwefelsäure in monoklinen Prismen (BULK, *A.* 139, 63). — F: 72° (BULK, *A.* 139, 64; LESPIEAU, *C. r.* 139, 739; *Bl.* [3] 33, 59), 71,23° (BOGOJAWLENSKI, *C.* 1905 II, 946), 71° (DELÉPINE, BONNET, *Bl.* [4] 5, 882). Änderung des Schmelzpunktes durch Druck: HULETT, *Ph. Ch.* 28, 665. Beobachtungen über die Gefrierpunkte von Mischungen von Crotonsäure und Isocrotonsäure: MORRELL, HANSON, *Chem. N.* 90, 166; *Soc.* 85, 1520. — Kp: 180–181° (unkorr.), 189° (korr.) (KEKULÉ, *A.* 162, 111). — D<sup>72</sup>: 0,9730 (ELJEMAN, *R.* 12, 161). — Löslich in 12,07 Tln. Wasser bei 15° (B., *A.* 139, 64), in 12,47 Tln. bei 19° (KEKULÉ, *A.* 162, 112). Ziemlich leicht löslich in siedendem Ligroin, sehr wenig in kaltem (KOMENOS, *A.* 218, 147). Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, GORNI, *R. A. L.* [5] 81, 461. —  $n_D^{20}$ : 1,42556;  $n_D^{25}$ : 1,43822 (ELJEMAN, *R.* 12, 161). Molekularrefraktion: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347; ELJEMAN. — Schmelzwärme: BRUNER, *B.* 27, 2106; BOGOJAWLENSKI, *C.* 1905 II, 946. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 478,5 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 416). Spezifische Wärme: BOGOJAWLENSKI, *C.* 1905 II, 946. — Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 330. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,04 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 241). Affinitätsmessungen durch Hydrolyse von Rohrzucker und von Methylacetat: FICHTER, MÜLLER, *A.* 348, 257. Grad der Farbveränderung von Methylorangelösung als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* 57, 160. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Kaliumhydroxyd: PISSARHEWSKI, *Ж.* 29, 343; *C.* 1897 II, 170.

**Chemisches Verhalten.** Beim Erwärmen von Crotonsäure in Glycerinlösung auf nahezu 300° findet keine Gasentwicklung statt (OECHSNER DE CONINCK, *C.* 1905 II, 540). Beim Erhitzen von Crotonsäure auf 100–168° erfolgt partielle Umwandlung in Isocrotonsäure

(vgl. MORRELL, HANSON, *Soc.* 85, 1522, 1525). Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 686. — Konz. Salpetersäure oxydiert zu Essigsäure und Oxalsäure; Chromsäuregemisch zu Acetaldehyd und Essigsäure (KEKULÉ, A. 162, 315). Bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht  $\alpha,\beta$ -Dioxy-buttersäure (vom Schmelzpunkt  $74-75^\circ$ ) (FITTIG, KOCHS, A. 268, 7). Crotonsäure scheidet beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von Mercuriacetat in Eisessig reichlich Mercurioacetat aus (LEYS, *Bl.* [4] 1, 264). Crotonsäure wird von Natriumamalgam in der Kälte äußerst langsam, beim Kochen rasch zu Buttersäure reduziert (BULK, A. 139, 66; BAEYER, A. 251, 266). Wird bei  $190^\circ$  durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zu Buttersäure reduziert (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] 16, 73). Geschwindigkeit der Reduktion durch Wasserstoff in Gegenwart von Platin: FOKIN, *Ж.* 40, 276; C. 1908 II, 1995; *Z. Ang.* 22, 1499. — Geschmolzene Crotonsäure verbindet sich mit HBr zu  $\beta$ -Brom-buttersäure (BRULÉ, *Bl.* [4] 5, 1019; vgl. HEMILIAN, A. 174, 325; FITTIG, ALBERTI, B. 9, 1194). Mit HI entsteht  $\beta$ -Jod-buttersäure (MICHAEL, FREER, *J. pr.* [2] 40, 95; vgl. HEMILIAN, A. 174, 324). Bei der Einw. von Chlor in Schwefelkohlenstoff oder in Tetrachlorkohlenstoff entsteht  $\alpha,\beta$ -Dichlor-buttersäure vom Schmelzpunkt  $63^\circ$  („Crotonsäuredichlorid“) (J. WISLICENUS, A. 248, 283; MICHAEL, BROWNE, *Am.* 9, 282; *J. pr.* [2] 36, 174; MICHAEL, BUNGE, B. 41, 2910). Crotonsäure verbindet sich mit Brom allein oder mit Brom in Schwefelkohlenstoff- oder Tetrachlorkohlenstoff-Lösung zu  $\alpha,\beta$ -Dibrom-buttersäure vom Schmelzpunkt  $87^\circ$  („Crotonsäuredibromid“); daneben entstehen geringe Mengen der  $\alpha,\beta$ -Dibrom-buttersäure vom Schmelzpunkt  $59^\circ$  („Isocrotonsäuredibromid“) (KÖRNER, A. 137, 234; MICHAEL, NORTON, *Am.* 3, 12; J. 1880, 790; C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 386; J. WISLICENUS, A. 248, 332; MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 274; 52, 291, 371; J. A. WISLICENUS, Inaug.-Dissert. [Leipzig 1892]). Crotonsäure verbindet sich mit unterchloriger Säure zu  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy-buttersäure (MELIKOW, A. 234, 197), mit unterbromiger Säure hauptsächlich zu  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -oxy-buttersäure neben wenig  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy-buttersäure (MELIKOW, *J. pr.* [2] 61, 556). — Die Einw. von Ammoniak auf Crotonsäure führt je nach den Bedingungen zu  $\beta$ -Amino-buttersäure und  $\beta,\beta'$ -Imino-dibuttersäure  $NH[CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$  (ENGEL, *Bl.* [2] 50, 102; C. r. 106, 1677; STADNIKOW, C. 1909 II, 1988). Beim Erhitzen von Crotonsäure mit festem Calciumchlorid-Ammoniak im geschlossenen Rohr auf  $230^\circ$  entsteht 2-Methyl-5-äthyl-pyridin (FICHTER, LABHARDT, B. 42, 4714). Crotonsäure gibt mit alkoholischem Hydroxylamin bei 3-tägigem Stehen  $\alpha$ -Hydroxylamino-buttersäure (POSNER, B. 38, 4316). Bei der Einw. von  $N_2O_4$  auf die in Petroläther gelöste Crotonsäure (unter Kühlung) entsteht  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -oxy-buttersäure (JEGOROW, *Ж.* 35, 469; C. 1903 II, 554). — Crotonsäure verkohlt, mit konz. Schwefelsäure unter Luftabschluß erhitzt, unter Entwicklung von wenig  $CO_2$  und viel  $SO_2$  (OECHSNER DE CONINCK, C. 1905 II, 885). Crotonsäure zerfällt beim Schmelzen mit Kali in 2 Mol. Essigsäure (KEKULÉ, A. 162, 318). — Bei der Einw. von Quecksilberoxyd auf die wäBr. Lösung der Crotonsäure entsteht das innere Anhydrid der  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -hydroxymercuri-buttersäure



Hg. O  
(Syst. No. 446) (LEY, B. 33, 1014; BILLMANN, B. 35, 2574; SCHÖLLER, SCHRAUTH, B. 42, 783). — Geschwindigkeit der Esterifizierung mit Methylalkohol: SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* 87, 1844; SUDBOROUGH, DAVIES, *Soc.* 95, 976; MICHAEL, OECHSLIN, B. 42, 322. Crotonsäure vereinigt sich mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu  $\beta$ -Phenyl-buttersäure (ELJKMAN, C. 1908 II, 1100). Reagiert mit Diazomethan unter Bildung von 4-Methyl-pyrazolincarbonensäure-(3)-methylester (v. PECHMANN, BURKARD, B. 33, 3592).

Salze:  $NaC_4H_5O_2$ . Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser (BULK, A. 139, 65). 1 Tl. löst sich bei  $15^\circ$  in 340 Tln. 98–99%igem Alkohol und bei  $11^\circ$  in 380 Tln. absolutem Alkohol (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 245). —  $KC_4H_5O_2 + C_4H_5O_2$ . Große durchsichtige Platten (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (PINNER, B. 17, 2008). —  $KC_4H_5O_2$ . Mikroskopische Krystalle, sehr zerfließlich (CLAUS, A. 181, 62). —  $AgC_4H_5O_2$ . Krystalle (aus heißem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (BULK, A. 139, 65; WISLICENUS, Z. 1869, 326). —  $Ca(C_4H_5O_2)_2$ . Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser, etwas weniger in heißem (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 18, 482). —  $Ba(C_4H_5O_2)_2$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 18, 482). —  $Zn(C_4H_5O_2)_2 + 2H_2O$ . Krystalle (ALBERTI, B. 9, 1194). — Mercurosalz. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Quecksilber, Crotonsäure und das innere Anhydrid der  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -hydroxymercuri-buttersäure (BILLMANN, B. 35, 2575; SCHÖLLER, SCHRAUTH, B. 42, 783). —  $Ce(C_4H_5O_2)_3 + HO \cdot Ce(C_4H_5O_2)_2 + 11H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). 1 Liter Wasser löst bei  $21^\circ$  6,816 g wasserfreies Salz (RIMBACH, KILLAN, A. 368, 123). —  $OZr_2(C_4H_5O_2)_4$ . Krystalle, löslich in Benzol (TANATAB, KUROWSKI, *Ж.* 39, 942; C. 1908 I, 102). —  $Pb(C_4H_5O_2)_2$ . Nadeln (CLAUS, A. 181, 63).

**Methylester der Crotonsäure, Methylcrotonat**  $C_4H_7O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  
B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Crotonsäure

(KAHLBAUM, *B.* 12, 343). Beim Erwärmen von Crotonsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 476). — Kp: 120,7°.  $D_4^{20}$ : 0,9806 (K.). — Beim Erhitzen mit Schwefel auf 185° entsteht eine Verbindung  $C_8H_8O_2S$  (MICHAEL, *B.* 28, 1636).

Verbindung  $C_8H_8O_2S$ . *B.* Bei 40-stündigem Erhitzen auf 185° von 1 Mol.-Gew. Crotonsäuremethylester mit 1 At.-Gew. Schwefel; man destilliert das filtrierte Produkt im Vakuum (MICHAEL, *B.* 28, 1636). — Gelbliches, sehr angenehm riechendes Öl. Kp<sub>30</sub>: 195–200° (geringe Zersetzung).

**Äthylester, Äthylcrotonat**  $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* 50 g Crotonsäure, 100 g absoluter Alkohol und 5 g Schwefelsäure werden 5 Stunden lang im Wasserbade erhitzt (MICHAEL, *B.* 33, 3766; vgl. ERDMANN, BEDFORD, *B.* 42, 1327). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Crotonsäure (neben  $\beta$ -Chlor-buttersäureäthylester) (BRÜHL, *A.* 235, 8; vgl. E. FISCHER, SPEIER, *B.* 28, 3254). Aus  $\alpha$ -Brom-buttersäureäthylester und Diäthylanilin beim Erhitzen (WAHL, *C. r.* 132, 693; THORPE, YOUNG, *Soc.* 83, 355). Aus  $\alpha, \beta$ -Dibrom-buttersäureäthylester bei Behandlung mit Zinkspänen in ätherischer Lösung (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 43, 590). — Kp: 142–143° (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1359), 138–140° (THORPE, YOUNG, *Soc.* 83, 355), 136–137° (ERDMANN, BEDFORD, *B.* 42, 1327); Kp<sub>m</sub>: 139° (korr.) (MICHAEL, *B.* 33, 3766); Kp<sub>48</sub>: 138° (BRÜHL, *A.* 235, 9).  $D_m^{20}$ : 0,9208 (BRÜHL).  $n_D^{20}$ : 1,42151;  $n_D^{25}$ : 1,42455;  $n_D^{30}$ : 1,43838 (BRÜHL). Kritische Temperatur: PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576. — Einw. von Salpeterschwefelsäure: WAHL, *C. r.* 132, 693. Crotonsäureäthylester liefert mit Natrium in Äther ein braunes amorphes Produkt, das bei der Zersetzung durch Eis  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyliden-glutarsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(:CH \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bildet (MICHAEL, *B.* 33, 3766). Dieser Ester entsteht auch bei der Einw. von alkoholfreiem Natriumäthylat auf Crotonsäureäthylester (v. PECHMANN, *B.* 33, 3324). Aus Crotonsäureäthylester, Alkohol und etwas Natrium entsteht  $\beta$ -Äthoxy-buttersäureäthylester (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 478). Crotonsäureäthylester kondensiert sich mit Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat zu Oxalcrotonsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (LAPWORTH, *Soc.* 79, 1276; vgl. PRAGER, *A.* 338, 375). Bei der Kondensation mit Malonsäurediäthylester in Gegenwart von Natrium in absolutem Alkohol bildet sich  $\beta$ -Methyl-glutarsäure-diäthylester (AUWERS, KÖBNER, v. MEYENBURG, *B.* 24, 2888). Crotonsäureäthylester reagiert mit Diazomethan unter Bildung von 4-Methyl-pyrazolincarbonsäure-(3)-äthylester (v. PECHMANN, BURKARD, *B.* 33, 3591). Liefert mit Semicarbazid, neben wenig  $\beta$ -Semicarbazino-buttersäureäthylester  $CH_3 \cdot CH(NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  hauptsächlich  $\beta$ -Semicarbazino-buttersäuresemicarbazid (RUPE, HINTERLACH, *B.* 40, 4769). Beim Erhitzen von Crotonsäureäthylester mit Benzylamin (2 Mol.-Gew.) in absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 150° entsteht das Benzylamid der  $\beta$ -Benzylamino-buttersäure (SANT, *R. A. L.* [5] 15 I, 645). — Spaltung von Crotonsäureäthylester durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* 149, 236.

**Ester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch 24-stündiges Erhitzen von Crotonsäure mit einem Überschuß an linksdrehendem Amylalkohol am Rückflußkühler (MINGUIN, *C. r.* 140, 947). 10 g Crotonsäure, in 15 g linksdrehendem Amylalkohol gelöst, werden mit 8 g konz. Schwefelsäure digeriert (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 573). — Kp<sub>760</sub>: 190–192° (W.); Kp: 180° (M.).  $D_m^{20}$ : 0,8958 (W.).  $[\alpha]_D^{20}$ : +4,24° (W.);  $\alpha$ : +3° 30' im 100-mm-Rohr (M.).

**Ester des d-Citronellols** (vgl. Bd. I, S. 451)  $C_{14}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ . *B.* Beim Erhitzen von Crotonsäure mit d-Citronellol und trockenem Cadmiumacetat im geschlossenen Rohr auf 150–160° (FLATAU, LABBÉ, *C. r.* 126, 1727). — Kp<sub>35</sub>: 138–140°.

**Crotonsäureanhydrid**  $C_8H_{10}O_3 = (CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO)_2O$ . *B.* Aus Crotonsäure und Essigsäureanhydrid durch Erhitzen (CLOVER, RICHMOND, *Am.* 29, 194). Durch Erwärmen von Crotonsäurechlorid mit crotonsäurem Natrium (LUNIAK, *B.* 42, 915; 1854). — Eigentümlich riechende Flüssigkeit. Wird bei –15° nicht fest (CL., R.). Kp<sub>12</sub>: 113,5–114,5°; Kp<sub>760</sub>: 246–248° (L.); Kp<sub>10</sub>: 128–130° (geringe Zersetzung) (CL., R.).  $D_m^{20}$ : 1,0397 (L.);  $D_m^{25}$ : 1,0338 (CL., R.).  $n_D^{20}$ : 1,47446 (L.).

**Dicrotonylperoxyd, Crotonylperoxyd**  $C_8H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Crotonsäureanhydrid und Bariumsuperoxyd (CLOVER, RICHMOND, *Am.* 29, 194). — Geruchlose beständige Nadeln oder Platten (aus Ligroin). F: 41°. Löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Explodiert schwach beim Erhitzen.

**Crotonsäurechlorid, Crotonylchlorid**  $C_4H_5OCl = CH_3 \cdot CH : CH \cdot COCl$ . *B.* Durch Einw. von Phosphortrichlorid (HENRY, *C.* 1898 II, 663) oder von Phosphorpentachlorid (AUTENRIETH, SPIESS, *B.* 34, 191, 193) auf Crotonsäure. Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf trockenes, in Phosphoroxychlorid suspendiertes crotonsäures Natrium (KÖHLER,

*Am.* 42, 395). Aus Isocrotonsäurechlorid durch Destillation (Av., Sp., *B.* 34, 192). — Farblose, erstickend riechende Flüssigkeit. Kp: 124–125° (H.), 126° (K.), 114° (Av., Sp.); Kp<sub>750</sub>: 124–125°; Kp<sub>18</sub>: 34–36° (LUNIAK, *B.* 42, 915). D<sub>16</sub>: 1,295 (H.). D<sub>20</sub>: 1,0905 (L.). — Gibt bei der Einw. von Alkohol  $\beta$ -Chlor-buttersäureäthylester (H.). Gibt mit Benzol und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff im direkten Sonnenlicht Propenylphenylketon und  $\beta$ -Phenyl-butyrophenon  $CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (K., *Am.* 42, 395). Liefert mit Anilin und Natronlauge Crotonsäureanilid vom Schmelzpunkt 115° (Av., Sp., *B.* 34, 191, 193).

**Crotonsäureamid**  $C_4H_7ON = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Entsteht neben  $\beta$ -Chlor-buttersäureäthylester beim Stehen von salzsaurem  $\beta$ -Chlor-butyriminoäthyläther an der Luft (PINNER, *B.* 17, 2008). Durch Einw. von kalter n-Kalilauge auf  $\beta$ -Brom-buttersäureamid (LESPIEAU, *C. r.* 139, 739; *Bl.* [3] 33, 59). Durch Destillation von Ammoniumcrotonat im Ammoniakstrom (BRULÉ, *Bl.* [4] 5, 1022; vgl. BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 18, 483). — Dünne Nadeln. F: 149–152° (P.), 150° (BRULÉ, *Bl.* [4] 5, 1022). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (P.).

**Crotonsäurenitril**  $C_4H_5N = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CN$ . *B.* Bei Einw. von Phosphorpentoxyd auf  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Oxy-butyronitril (HENRY, *C.* 1898 II, 662). Beim Kochen von Crotonaldoxim in ätherischer Lösung mit Essigsäureanhydrid (DOLLFUS, *B.* 25, 1920; vgl. SCHINDLER, *M.* 12, 412). — Kp: 118–119° (H.); Kp<sub>743,5</sub>: 117,4–118,4° (korr.) (SCH.). D<sub>4</sub>: 0,8468; D<sub>7</sub>: 0,8259 (SCH.). — Liefert bei der Einw. von HBr  $\beta$ -Brom-buttersäureamid (BRULÉ, *Bl.* [4] 5, 1019). Gibt bei Einw. von Brom und nachheriger Verseifung mit Salzsäure  $\alpha,\beta$ -Dibrom-buttersäure vom Schmelzpunkt 87° (SCHINDLER, *M.* 12, 413).

**Crotonsäurehydrazid, Crotonylhydrazin**  $C_4H_5ON_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus Crotonsäureester und Hydrazinhydrat in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade (MUCKERMANN, *B.* 42, 3457). — Sirup. — Das salzsaure Salz gibt in wäbr. Lösung mit Natrium- $CH_3 \cdot CH \cdot N(NO) \cdot NH$ nitrit 1-Nitroso-5-methyl-pyrazolidon-(3)  $H_2C \text{-----} CO$ . —  $C_4H_5ON_2 + HCl$ . Nadeln (aus alkoholischer Salzsäure). Schmilzt bei 173° unter Aufschäumen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

b) **Isocrotonsäure, flüssige Crotonsäure,  $\beta$ -Crotonsäure, Allocrotonsäure** (Quartenylsäure)  $C_4H_6O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . Zur Struktur vgl. AUTENRIETH, *B.* 38, 2534. Isocrotonsäure besitzt nach WISLICENUS (*A.* 248, 281) die trans-Konfiguration, nach MICHAEL (*J. pr.* [2] 52, 359), nach BRUNI, GORNI (*R. A. L.* [5] 8 I, 461; 13 I, 629) und nach PFEIFFER (*Ph. Ch.* 48, 55) die cis-Konfiguration. *B.* Aus  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure mit Natriumamalgam (GEUTHER, *Z.* 1871, 242). Beim Erhitzen von Allylcyanid mit 25%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (POMERANZ, *C.* 1907 I, 704; *A.* 351, 359). Aus 85 g Methylacetessigester, 188 g Brom und 120 g Wasser bildet sich beim Erwärmen im Wasserbade unter  $CO_2$ -Abspaltung ein Öl (Gemisch von Bromderivaten des Methyläthylketons), welches mit 10%iger Sodälösung gekocht Isocrotonsäure neben fester Crotonsäure gibt (SSEMENOW, *Hb.* 30, 1016; *C.* 1899 I, 782). Isocrotonsäure bildet sich neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation des Holzes und findet sich daher im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1359).

*Darst.* Man behandelt das Natriumsalz der  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure unter zeitweiligem Neutralisieren mit verdünnter Schwefelsäure so lange mit Natriumamalgam, bis eine Probe sich chlorfrei erweist, säuert unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure an, schüttelt mit alkoholfreiem Äther aus und destilliert den Äther ab (FITTIG, KOCHS, *A.* 268, 14). Nach MICHAEL, SCHULTHESS (*J. pr.* [2] 46, 250) ist es, um die Bildung der als Nebenprodukt entstehenden Tetrolsäure zu beschränken, vorteilhaft, in die ca. 15%ige wäbr. Lösung des  $\beta$ -chlor-isocrotonsäuren Natriums im Laufe eines Tages die 3–3 $\frac{1}{2}$ -fache theoretische Menge von 2 $\frac{1}{2}$ %igem Natriumamalgam unter Kühlung einzutragen. Die aus  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure gewonnene rohe Isocrotonsäure ist ein Gemisch von Isocrotonsäure, Crotonsäure und Tetrolsäure (vgl. MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 248). Zur Reinigung löst man sie in 15 Tln. absolutem Alkohol, neutralisiert mit einer 10%igen absolut-alkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd, filtriert nach einigen Stunden und verdampft das Filtrat zur Trockne. Das verbleibende Salz zieht man in der Kälte nochmals mit 20 Tln. absolutem Alkohol aus; die filtrierte alkoholische Lösung wird wieder eingedampft. Aus dem nun erhaltenen Natriumsalz scheidet man durch Lösen in Wasser, Ansäuern und Extrahieren mit Äther die Säure ab, die man einer einmaligen Fraktionierung im Vakuum unterwirft (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 245; *M., J. pr.* [2] 52, 366; *M., OECHSLIN, B.* 42, 322 Anm. 4; vgl. J. WISLICENUS, *C.* 1897 II, 259; MORRELL, BELLARS, *Soc.* 85, 345). — Vollständig reine Isocrotonsäure wird gewonnen, wenn man käufliche Isocrotonsäure in 15 Tln. 99,5%igem Alkohol löst

und mit 10–15%iger alkoholischer Natronlauge neutralisiert, vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat zur Hälfte eindampft, krystallisieren läßt und wieder filtriert, die Lösung mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Äther versetzt und das nun in Lösung Bleibende nach dem Verdunsten des Alkohols und Äthers in  $\frac{1}{2}$  Gew. Wasser löst, mit Salzsäure zerlegt, endlich die Säure häufig aus Petrolpentan krystallisiert (J. WISLICENUS, *Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft Zürich* 41, 274; C. 1897 II, 259). — Isocrotönsäure läßt sich von Crotonsäure auch mittels der verschiedenen Löslichkeit der Chininsalze trennen; in 100 Tln. Wasser lösen sich bei 17° 2,4 Tle. Chinincrotonat, 1,04 Tle. Chininisocrotonat (MORRELL, BELLARS, *Soc.* 85, 347).

**Physikalische Eigenschaften.** Lange Nadeln oder Prismen (aus Petroläther). — F: 15,45° bis 15,5° (J. WISLICENUS, C. 1897 II, 260), 15° (MORRELL, BELLARS, *Soc.* 85, 346). Beobachtungen über die Gefrierpunkte von Mischungen von Crotonsäure und Isocrotönsäure: MORRELL, HANSON, *Chem. N.* 90, 166; *Soc.* 85, 1520. —  $K_{p_{760}}$ : 169–169,3° (J. W.);  $K_{p_{20}}$ : 78,5°;  $K_{p_{15}}$ : 74° (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 252);  $K_{p_{12-14}}$ : 70–72° (AUTENRIETH, B. 38, 2542). —  $D_4^{15}$ : 1,0342 (M., B.);  $D_4^{15}$ : 1,0312 (J. W.). — Löslich in 2,5 Tln. Wasser (J. W.). —  $n_D^{15}$ : 1,4483 (MORRELL, BELLARS, *Soc.* 85, 349). — Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 242.

**Chemisches Verhalten.** Die Angaben über die chemischen Umsetzungen der Isocrotönsäure beziehen sich, insofern sie aus Arbeiten stammen, die vor dem Jahre 1895 erschienen sind, auf das Gemisch von Isocrotönsäure, Crotonsäure und Tetrolsäure (s. o.).

Isocrotönsäure geht beim Erhitzen auf etwas über 100° zum Teil in Crotonsäure über (HEMILIAN, A. 174, 330; MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 252; MORRELL, HANSON, *Soc.* 85, 1521, 1525). Bei der Destillation im Vakuum tritt aber die Umlagerung in Crotonsäure nicht ein (MICHAEL, FREER, *J. pr.* [2] 40, 96; MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 251). In Gegenwart von etwas Jod findet dieser Übergang schon bei 100° statt (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 253), ebenso in Gegenwart von etwas Chlorwasserstoff (J. WISLICENUS, A. 248, 341). In wenigen Minuten und fast quantitativ erfolgt die Umwandlung in Crotonsäure, wenn man die Lösung der Isocrotönsäure in Wasser oder Schwefelkohlenstoff dem Sonnenlicht aussetzt (J. WISLICENUS, C. 1897 II, 259). — Isocrotönsäure zeigt beim Erhitzen in Glycerin-Lösung noch bei nahezu 300° keine Gasentwicklung (OECHSNER DE CONINCK, C. 1905 I, 540). Trocknes isocrotönsaures Natrium zerfällt bei 170–180° völlig in NaCl, CO<sub>2</sub> und Allylen (AUTENRIETH, A. 259, 361). — Beim Ozonisieren der wäbr. Lösung von Isocrotönsäure entstehen Acetaldehyd und Glyoxylsäure; bei der Einw. von Ozon auf Isocrotönsäure in Chloroformlösung entsteht ein Ozonid C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (s. S. 414) (HARRIES, LANGHELD, A. 343, 340, 352). Isocrotönsäure wird von Kaliumpermanganat zu einer öligen  $\alpha,\beta$ -Dioxybuttersäure („Iso- $\alpha,\beta$ -dioxybuttersäure“) oxydiert (FITTING, KOCHS, A. 268, 14, 16; vgl. MORRELL, BELLARS, *Soc.* 85, 349). — Jodwasserstoffsäure wird von Isocrotönsäure unter Bildung von  $\beta$ -Jodbuttersäure addiert (MICHAEL, FREER, *J. pr.* [2] 40, 96; vgl. FITTING, ALBERTI, B. 9, 1194). Bei der Einw. von Chlor in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht entsteht fast ausschließlich die bei 63° schmelzende  $\alpha,\beta$ -Dichlorbuttersäure („Crotonsäuredichlorid“) (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 238, 258; vgl. J. WISLICENUS, A. 248, 301). Bei der Einw. von Brom im Sonnenlicht auf die Schwefelkohlenstoff-Lösung der Isocrotönsäure bildet sich fast ausschließlich die bei 87° schmelzende  $\alpha,\beta$ -Dibrombuttersäure („Crotonsäuredibromid“); bei der Einw. im Dunkeln entsteht daneben die bei 59° schmelzende  $\alpha,\beta$ -Dibrombuttersäure („Isocrotönsäuredibromid“) (J. A. WISLICENUS, Inaug.-Dissert. [Leipzig 1892]; vgl. C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 396; J. WISLICENUS, LANGBEIN, A. 248, 318; MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 241, 242, 258). Isocrotönsäure reagiert mit unterchloriger Säure unter Bildung von  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxybuttersäure (F: 85°) und von Iso- $\alpha$ -chlor- $\beta$ -oxybuttersäure (F: 80,5°) (MELIKOW, A. 234, 222; MELIKOW, PETRENKO-KRITSCHENKO, A. 266, 358). — Bei der Einw. von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> auf die in Petroläther gelöste Isocrotönsäure (unter Kühlung) entsteht ähnlich wie aus Crotonsäure  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -oxybuttersäure (JEGOROW, H. 35, 479; C. 1903 II, 554). — Isocrotönsäure verhält sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Luftabschluß wie Crotonsäure (OECHSNER DE CONINCK, C. 1905 II, 885). Beim Schmelzen mit Kali entstehen aus Isocrotönsäure 2 Mol. Essigsäure (GRUTHER, Z. 1871, 243). — Geschwindigkeit der Esterifizierung mit Methylalkohol: MICHAEL, OECHSLIN, B. 42, 322. Isocrotönsäure liefert mit Anilin bei 160–180°  $\beta$ -Anilino-buttersäureanilid (AUTENRIETH, B. 38, 2550). Reagiert mit Diazomethan unter Bildung von 4-Methyl-pyrazolincarbonsäure-(3)-methylester (v. PECHMANN, BURKARD, B. 33, 3592).

**Salze:** NaC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. Haardünne Nadeln. 1 Tl. löst sich bei 11° in 16 Tln. absolutem Alkohol, bei 15° in 12,7 Tln. Alkohol von 98–99% (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 245), bei 11° in 9 Tln. Alkohol von 98%, bei 12,7° in 13,5 Tln. Alkohol von 99 $\frac{1}{2}$ % (J. WISLICENUS, C. 1897 II, 260). — KC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. Schimmernde Blättchen (aus Alkohol) (J. W.). — AgC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. Käsiges Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (GRUTHER, Z. 1871, 243). — Ca(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Zollange Prismen (J. W.). — Ba(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Tafeln (J. WISLI-

CENUS, *C.* 1897 II, 260). Aus konz. wäßr. Lösung durch Alkohol fällbar (MORRELL, BELLARS, *Soc.* 85, 348). —  $Pb(C_4H_5O_2)_2 + H_2O$ . Nadeln. F: 68° (G.).

Isocrotonsäureozonid  $C_4H_5O_6$ . B. Bei der Einw. von Ozon auf Isocrotonsäure in Chloroform (HARRIES, LANGHELD, *A.* 343, 340, 351). — Gelblicher, sehr explosiver Sirup. — Zerfällt beim Stehen in Isocrotonsäure und Sauerstoff. Zersetzt sich mit Wasser unter Zischen.

Äthylester der Isocrotonsäure, Äthylisocrotonat  $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Kp: 136° (korr.);  $D^{19}$ : 0,927 (GEUTHER, *Z.* 1871, 243).

c) *Halogen-Substitutionsprodukte der beiden stereoisomeren Buten-(2)-säuren-(1)* (vgl. S. 408 und 412 a und b). Zur Konfiguration der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogen-Derivate vgl.: J. WISLICENUS, *A.* 248, 281; MICHAEL, *J. pr.* [2] 38, 6; 40, 29; 46, 209; 52, 289, 326, 359; 75, 112; PFEIFFER, *Ph. Ch.* 48, 55; LOSSEN, MORSCHÖCK, DORNO, *A.* 342, 182.

2-Chlor-buten-(2)-säure-(1) vom Schmelzpunkt 99,2°, „ $\alpha$ -Chlor-crotonsäure“  $C_4H_5O_2Cl = CH_3 \cdot CH : CCl \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trichlor-buttersäure mit Zink und Salzsäure (KRÄMER, PINNER, *A.* 158, 51; vgl. PINNER, *B.* 8, 1563) oder besser mit Zinkstaub und Wasser (SARNOW, *A.* 164, 93). Aus Butyrylchloral  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CHO$  und alkoholischem Cyankalium entsteht  $\alpha$ -Chlor-crotonsäureäthylester, welcher mit konz. Salzsäure erhitzt  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure liefert (WALLACH, *A.* 173, 301). Durch Destillation des beim Einleiten von Chlor in Crotonsäure erhaltenen Reaktionsproduktes (FRIEDRICH, *A.* 219, 372). Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy-buttersäure mit 80%iger Schwefelsäure (MELIKOW, *A.* 234, 200). Beim Behandeln von  $\alpha,\beta$ -Dichlor-buttersäure vom Schmelzpunkt 78° („Isocrotonsäuredichlorid“) mit alkoholischem Kali (MELIKOW, *A.* 234, 203; MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 261). In geringer Menge beim Erhitzen von  $\alpha,\beta$ -Dichlor-buttersäure vom Schmelzpunkt 63° („Crotonsäuredichlorid“) mit überschüssiger Natronlauge, neben größeren Mengen  $\alpha$ -Chlor-isocrotonsäure (J. WISLICENUS, *A.* 248, 288, 293; vgl. MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 256).  $\alpha$ -Chlor-isocrotonsäure geht bei der Destillation mit Wasserdampf teilweise, bei 12-stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150–160° quantitativ in  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure über (WISLICENUS, *A.* 248, 337; MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] 38, 4). — *Darst.* Man kocht 29 g Butyrylchloral mit 42 g Ferrocyanalkalium und 500 g Wasser, bis alles Ferrocyanalkalium verschwunden ist, filtriert, säuert mit Schwefelsäure an und zieht mit Äther die freie  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure aus (WALLACH, *B.* 10, 1530). — Lange Nadeln. F: 99,2° (J. WISLICENUS, *A.* 248, 293). Kp: 212° (SARNOW, *A.* 164, 95). Sublimiert leicht (SARNOW, *A.* 164, 94). Mit Wasserdämpfen schwerer flüchtig als Chlorisocrotonsäure (KAHLBAUM, *B.* 12, 2338; J. WISL., *A.* 248, 293). 100 Tle. der gesättigten wäßr. Lösung enthalten bei 12,5° 1,97 Tle. Säure (K., *B.* 12, 2338). 1 Tl. löst sich bei 19° in 47,1 Tln. Wasser (MICHAEL, BROWNE, *Am.* 9, 284). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (SARNOW, *A.* 164, 94). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $7,2 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 244). — Mit Natriumamalgam entsteht Crotonsäure (SARNOW, *A.* 164, 97). Verbindet sich mit bei 0° gesättigter Salzsäure bei 100° zu  $\alpha,\beta$ -Dichlor-buttersäure vom Schmelzpunkt 78° („Isocrotonsäuredichlorid“) (MELIKOW, *A.* 234, 203; MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 260). Liefert mit Chlor in Schwefelkohlenstoff  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trichlor-buttersäure (VALENTIN, *B.* 28, 2661). Wird von Natriumalkoholat bei 215° nicht verändert (FRIEDRICH, *A.* 219, 351). Beim Erhitzen mit Kali auf 190–220° erfolgt Zersetzung unter Bildung von Wasserstoff, Kohlendioxyd, Essigsäure, Oxalsäure und einer sirupösen Säure (FR., *A.* 219, 351). Geschwindigkeit der Esterifizierung mit Methylalkohol: SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* 87, 1845; MICHAEL, OECHSLIN, *B.* 42, 322.

Salze:  $NH_4C_4H_5O_2Cl$ . Blättchen oder sechseckige Tafeln. Sublimierbar (SARNOW, *A.* 164, 99). —  $NaC_4H_5O_2Cl$  (S.). —  $KC_4H_5O_2Cl$ . Blättchen (aus Alkohol) (S.). Kaum löslich in heißem, absolutem Alkohol; 1 Tl. Salz löst sich bei 16,5° in 736,4 Tln. Alkohol (von 99%) (WISLICENUS, *A.* 248, 293). —  $Cu(C_4H_5O_2Cl)_2$ . Blaue Nadeln (S.). Scheidet beim Erwärmen mit Wasser das basische Salz  $HO \cdot Cu \cdot C_4H_5O_2Cl$  ab, welches ein amorphes, hellblaues, in Wasser unlösliches Pulver bildet (S.). —  $AgC_4H_5O_2Cl$ . Lange, sehr beständige Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (S.). —  $Ca(C_4H_5O_2Cl)_2$  (S.). —  $Ba(C_4H_5O_2Cl)_2$ . Blättchen. In Wasser leichter löslich als das Calciumsalz (S.). —  $PbC_4H_5O_2Cl + H_2O$ . Blättchen. Schmilzt oberhalb 100° (S.).

Methylester  $C_4H_7O_2Cl = CH_3 \cdot CH : CCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure in Methylalkohol (KAHLBAUM, *B.* 12, 343). — Kp: 160,8°.  $D_4$ : 1,0933.

**Äthylester**  $C_6H_9O_2Cl = CH_3 \cdot CH : CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Sättigen der äthylalkoholischen Lösung der  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure mit Chlorwasserstoff (SARNOW, A. 164, 101; PERKIN, Soc. 65, 424). Bei der Reduktion des  $\alpha,\beta$ -Trichlor-buttersäureäthylesters mit Zink in feuchter ätherischer Lösung (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 43, 595). Aus Butyrylchlorid und Cyankalium in Gegenwart von Alkohol (WALLACH, A. 173, 301). — Kp:  $176^\circ$  (S.),  $176-178^\circ$  (W.),  $175-176^\circ$  (korr.) (P.). D: 1,1248; D<sub>20</sub>: 1,1090; D<sub>4</sub>: 1,1006 (P.). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN. — Bei der Einw. von mit Quecksilber aktiviertem Aluminium in alkoholischer Lösung entsteht Crotonsäure (H. WISLICENUS, J. pr. [2] 54, 59).

**Chlorid**  $C_4H_5OCl_2 = CH_3 \cdot CH : CCl \cdot COCl$ . *B.* Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure mit Phosphorpentachlorid (SARNOW, A. 164, 102). — Scharf riechende Flüssigkeit. Kp:  $142^\circ$ .

**Amid**  $C_4H_7ONCl = CH_3 \cdot CH : CCl \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlor-crotonsäurechlorid und wäßr. Ammoniak (SARNOW, A. 164, 103). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Butyrylchloraldehydhydrin  $CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH(OH) \cdot CN$  in absolutem Alkohol (PINNER, KLEIN, B. 11, 1488). — Blättchen. F:  $107^\circ$  (S.),  $112^\circ$  (P., K.). Kp:  $230-240^\circ$  (S.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (S.).

**Nitril**  $C_4H_5NCl = CH_3 \cdot CH : CCl \cdot CN$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlor-crotonsäureamid und Phosphor-pentoxyd (SARNOW, A. 164, 104). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp:  $136^\circ$ .

**2-Chlor-buten-(2)-säure-(1) vom Schmelzpunkt  $66^\circ$ , „ $\alpha$ -Chlor-isocrotonsäure“, „Allo- $\alpha$ -chlor-crotonsäure“**  $C_4H_5O_2Cl = CH_3 \cdot CH : CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von  $\alpha,\beta$ -Dichlor-buttersäure vom Schmelzpunkt  $63^\circ$  („Crotonsäuredichlorid“) mit überschüssiger (10%iger) Natronlauge bei höchstens  $10^\circ$  (J. WISLICENUS, B. 20, 1008; A. 248, 288; vgl. MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 256). — Scheidet sich beim Ansäuern der Lösung der Salze zunächst ölig aus (J. W.). Nadeln (aus Wasser) (J. W.). F:  $66,2-66,5^\circ$  (J. W.). Mit Wasserdämpfen viel leichter flüchtig als  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure (J. W.). 1 Tl. löst sich bei  $19^\circ$  in 15,3 Tln. Wasser (M., Br., Am. 9, 284). Wenig löslich in kaltem Ligroin, leicht in heißem (M., Br.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $1,58 \times 10^{-3}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 244). — Wandelt sich bei der Destillation mit Wasser teilweise, bei 12-stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf  $150-160^\circ$  quantitativ in  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure um (J. WISLICENUS, A. 248, 337; MICHAEL, PENDLETON, J. pr. [2] 38, 4). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Crotonsäure; ob daneben Isocrotonsäure entsteht, ist noch nicht sicher nachgewiesen (MICHAEL, J. pr. [2] 46, 270; vgl. J. WISLICENUS, A. 248, 290). Liefert mit Chlor in Schwefelkohlenstoff  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trichlor-buttersäure (VALENTIN, B. 28, 2661). Geschwindigkeit der Esterifizierung mit Methylalkohol: MICHAEL, OECHSLIN, B. 42, 322. — Salze:  $KC_4H_5O_2Cl$ . Seideglänzende Nadelchen (aus Alkohol). 1 Tl. Salz löst sich bei  $16,5^\circ$  in 22 Tln. Alkohol (von 99,5%) (J. W.). (Unterschied vom Salz der  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure.) Leicht löslich in Wasser (M., Br.). —  $Ba(C_4H_5O_2Cl)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (M., Br.). —  $Pb(C_4H_5O_2Cl)_2 + H_2O$ . Niederschlag, aus prismatischen Nadeln bestehend (M., Br.).

**3-Chlor-buten-(2)-säure-(1) vom Schmelzpunkt  $94^\circ$ , „ $\beta$ -Chlor-crotonsäure“** (Chlortetracrylsäure)  $C_4H_5O_2Cl = CH_3 \cdot CCl : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht in kleinen Mengen neben  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure, beim Behandeln von  $\alpha,\beta,\beta$ -Trichlor-buttersäure mit Zink (SZENIC, TAGGESELL, B. 28, 2667).  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure wandelt sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  mit 4 Tln. Salzsäure (von 28%) teilweise um in  $\beta$ -Chlor-crotonsäure (MICHAEL, CLARK, J. pr. [2] 52, 328). Aus Tetrolsäure und rauchender Salzsäure in der Kälte (FRIEDRICH, A. 219, 370). — Darst. Acetessigsäureäthylester gibt mit überschüssigem Phosphorpentachlorid die Chloride der  $\beta$ -Chlor-crotonsäure und der  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure; zersetzt man die Chloride mit Wasser und destilliert im Dampfstrom, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen zunächst  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure, während die weniger flüchtige  $\beta$ -Chlor-crotonsäure im Destillierkolben zurückbleibt (GEUTHER, Z. 1871, 237; AUTENRIETH, A. 259, 359; MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 236). — Monokline (SCHMIDT, A. 219, 370) Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F:  $94-94,5^\circ$  (GEUTHER, Z. 1871, 240; KAHLBAUM, B. 12, 2337). Kp:  $206^\circ$  bis  $211^\circ$  (teilweise Zersetzung) (G.). Mit Wasserdampf nur langsam flüchtig (G.). 1 Tl. löst sich in 35,2 Tln. Wasser von  $19^\circ$  (G.), in 44,4 Tln. Wasser von  $12,5^\circ$  (K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $1,44 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 245). — Wandelt sich bei 20-stündigem Erhitzen auf  $130^\circ$  größtenteils in  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure um (FRIEDRICH, A. 219, 363; MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 264). Das trockne Natriumsalz erleidet diese Umwandlung nicht, sondern zerfällt bei  $150-160^\circ$  größtenteils in NaCl,  $CO_2$  und Allylen (AUTENRIETH, A. 259, 360). Das Silbersalz zersetzt sich beim Erhitzen in wäßr. Lösung auf  $170^\circ$  (im geschlossenen Rohr) schwächer als das Silbersalz der stereoisomeren  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure unter Bildung von  $CO_2$  und Allylen (MICHAEL, CLARK, J. pr. [2] 52, 328). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen nur Essigsäure und Oxalsäure (KONDAKOW, R. 24, 508). Wird von Natriumamalgam in Crotonsäure übergeführt (GEUTHER, Z. 1871, 244; MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 248). Liefert mit Chlor in Schwefel-

kohlenstoff  $\alpha,\beta$ -Trichlorbuttersäure (SZENIC, TAGGESELL, *B.* 28, 2665). Zerfällt beim Erhitzen mit sehr starker wäbr. Kalilauge (40,3 g KOH in 100 cem) unterhalb  $100^\circ$  in  $CO_2$ , KCl und Aceton, mit 6–7%iger Kalilauge schon bei  $70$ – $80^\circ$  in HCl und Tetrolsäure (FRIEDRICH, *A.* 219, 347; vgl. MICHAEL, *J. pr.* [2] 38, 9; vgl. MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 254). Geschwindigkeit der Esterifizierung mit Methylalkohol: SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* 87, 1846; MICHAEL, OESCHLIN, *B.* 42, 322. Mit Natriumalkoholat wird  $\beta$ -Äthoxy-crotonsäure (Syst. No. 224) gebildet (FRIEDRICH, *A.* 219, 361). Liefert mit Natriumbenzylat dieselbe  $\beta$ -Benzyloxy-crotonsäure (Syst. No. 528) wie  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure (AUTENRIETH, *B.* 29, 1646). Mit Benzylmercaptan-Natrium entsteht in der Kälte nur eine  $\beta$ -Benzylthio-crotonsäure  $CH_3 \cdot C(SC_2H_5) : CH \cdot CO_2H$  (F:  $192$ – $194^\circ$ ); bei  $100^\circ$  entsteht neben letzterer die stereoisomere  $\beta$ -Benzylthio-isocrotonsäure (F:  $130^\circ$ ) (AUTENRIETH, *B.* 29, 1643, 1649).

$NaC_4H_4O_2Cl + \frac{1}{2}H_2O$ . Dünne blättrige Krystalle, in Wasser ungemein löslich (GEUTHER, *Z.* 1871, 240). —  $Ba(C_4H_4O_2Cl)_2$ . Oktaeder. 1 Tl. löst sich in 2,2 Tln. Wasser von  $18^\circ$  (G.). —  $Cu(C_4H_4O_2Cl)_2 + H_2O$ . Blaue Krystalle (G.).

Äthylester  $C_6H_5O_2Cl = CH_3 \cdot CCl : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von HCl in die konz. alkoholische Lösung der  $\beta$ -Chlor-crotonsäure (AUTENRIETH, *B.* 29, 1654). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp:  $184^\circ$  (korr.) (GEUTHER, *Z.* 1871, 240); Kp:  $179$ – $180^\circ$  (AUTENRIETH, *B.* 29, 1655).  $D_{16}^{25}$ : 1,111 (G.). — Bei der Reduktion mit durch Quecksilber aktiviertem Aluminium in alkoholischer Lösung entsteht Crotonsäure (beträchtlich leichter als aus  $\alpha$ -Chlor-crotonsäureäthylester) (H. WISLICENUS, *J. pr.* [2] 54, 59). Aus  $\beta$ -Chlor-crotonsäureäthylester und Natriumphenolat bildet sich  $\beta$ -Phenoxy-crotonsäureäthylester (RUHEMANN, WRAGG, *Soc.* 79, 1190). Aus  $\beta$ -Chlor-crotonsäureäthylester und Natriummalonsäurediäthylester entsteht  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -carboxy-glutaconsäure-triäthylester  $(C_2H_5 \cdot O \cdot CO)_2CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$  (FICHTER, SCHWAB, *A.* 348, 251).  $\beta$ -Chlor-crotonsäureäthylester liefert mit Phenylhydrazin 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)  $C_6H_5 \cdot N : N : C : CH_3$  (Syst. No. 3561),

3-Methyl-1-phenyl-4-benzolazo-pyrazolon-(5)  $C_6H_5 \cdot N : N : C : CH_3$  (Syst. No. 3588) und 3,3'-Dimethyl-1,1'-diphenyl-bispyrazolon-(5,5')  $\left[ \begin{array}{c} OC-CH_2 \\ OC-CH-N : N : C \cdot C_6H_5 \\ OC-CH- \end{array} \right]_2$  (Syst. No. 4138) (AUTENRIETH, *B.* 29, 1653).

Chlorid  $C_4H_4OCl_2 = CH_3 \cdot CCl : CH \cdot COCl$ . *B.* Beim Mischen äquivalenter Mengen von  $\beta$ -Chlor-crotonsäure und Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung (AUTENRIETH, *B.* 29, 1665). — F:  $94^\circ$ . — Geht bei der Destillation fast vollständig in  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäurechlorid über.

Amid  $C_4H_5ONCl = CH_3 \cdot CCl : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Chlor-crotonsäurechlorid und konz. wäbr. Ammoniak unter Kühlung (AUTENRIETH, *B.* 29, 1667). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F:  $99$ – $101^\circ$ . Reichlich löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Löslich in 22 Tln. Wasser bei  $15^\circ$ .

3-Chlor-buten-(2)-säure-(1) vom Schmelzpunkt  $61^\circ$ , „ $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure“ ( $\beta$ -Chlor-quartenylsäure)  $C_4H_5O_2Cl = CH_3 \cdot CCl : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben wenig  $\beta$ -Chlor-crotonsäure bei der Reduktion von  $\alpha,\beta$ -Trichlor-buttersäure mit Zink (SZENIC, TAGGESELL, *B.* 28, 2666). Bei 35-stündigem Erhitzen von  $\beta$ -Chlor-crotonsäure auf  $130^\circ$  (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 264; vgl. FRIEDRICH, *A.* 219, 363). Entsteht in größerer Menge, neben der  $\beta$ -Chlor-crotonsäure, durch Einw. von 3 Tln. Phosphorpentachlorid auf 1 Tl. Acetessigsäureäthylester und Zersetzung der gebildeten Chloride mit Wasser (GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* 1869, 270; FITTIG, *A.* 268, 13). — *Darst.* Man versetzt innerhalb 5 Stunden ein Gemisch aus 100 g Benzol und 300 g Phosphorpentachlorid mit 100 g Acetessigsäureäthylester unter Kühlung, läßt darauf einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt zuletzt auf  $50^\circ$ , gießt nach dem Erkalten in das doppelte Vol. Wasser, hebt die Benzolschicht ab, schüttelt die wäbr. Lösung wiederholt mit warmem Benzol, destilliert das Benzol von den vereinigten Benzolaustrügen ab und destilliert den Rückstand im Dampfstrom; das Destillat versetzt man mit Sodalösung, hebt die Ölschicht ab, säuert die wäbr. Lösung an und destilliert nochmals im Dampfstrom, wobei die  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure übergeht (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 236).

Vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche (aus Wasser) (GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* 1869, 270). F:  $59,5^\circ$  (G., F.),  $61^\circ$  (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 237). Sublimiert schon bei Zimmertemperatur (G., F.). Kp:  $194,8^\circ$  (korr.) (G., F.). Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig (G., F.). 1 Tl. Säure löst sich bei  $19^\circ$  in 52,4 Tln. Wasser (MICHAEL, BROWNE, *Am.* 9, 284), bei  $7^\circ$  in 79 Tln. Wasser (G., F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $9,47 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 245). — Geht beim Erhitzen nicht in  $\beta$ -Chlor-crotonsäure über (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 265). Wandelt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure teilweise in  $\beta$ -Chlor-crotonsäure um (MICHAEL, CLARK, *J. pr.* [2] 52, 328). Das

Silbersalz zersetzt sich beim Erhitzen in wäbr. Lösung auf  $170^{\circ}$  (in geschlossenem Rohr) viel leichter als das Silbersalz der stereoisomeren  $\beta$ -Chlor-crotonsäure, unter Bildung von  $\text{CO}_2$  und Allylen (MICHAEL, CLARK, *J. pr.* [2] 52, 326). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen nur Essigsäure und Oxalsäure (KONDAKOW, *Jk.* 24, 511). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen Isocrotonsäure, Crotonsäure und wenig Tetrolsäure (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 250). Mit Chlor entsteht  $\alpha$ - $\beta$ -Trichlor-buttersäure (SZENIC, TAGGESELL, *B.* 28, 2665). Wird von Kalilauge schwerer als  $\beta$ -Chlor-crotonsäure zerlegt (FRIEDRICH, A. 219, 346). Beim Erhitzen mit starker Kalilauge (18,6 g KOH in 100 ccm) auf  $115$ – $120^{\circ}$  entstehen Aceton, HCl und  $\text{CO}_2$ , mit 7,5–8%iger bei  $125$ – $130^{\circ}$  Aceton, Tetrolsäure und  $\text{CO}_2$  (FRIEDRICH, A. 219, 341; vgl. MICHAEL, *J. pr.* [2] 38, 9, 10, Anm. 1; MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 254). Geschwindigkeit der Esterifizierung mit Methylalkohol: SUDBOROUGH, ROBERTS, *Soc.* 87, 1846; MICHAEL, OECHSLIN, *B.* 42, 322. Mit Natriumalkoholat wird dieselbe  $\beta$ -Äthoxy-crotonsäure wie aus  $\beta$ -Chlor-crotonsäure gebildet (FRIEDRICH, A. 219, 334; AUTENRIETH, B. 29, 1641). Analog entsteht mit Natriumbenzylat dieselbe  $\beta$ -Benzylthio-crotonsäure wie aus  $\beta$ -Chlor-crotonsäure (AUTENRIETH, B. 29, 1646). Mit Benzylmercaptan-Natrium entsteht in der Kälte oder beim Erwärmen nur  $\beta$ -Benzylthio-isocrotonsäure (F:  $130^{\circ}$ ) (AUTENRIETH, B. 29, 1643, 1647).

Salze:  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} + \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  (GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* 1869, 271). —  $\text{NaC}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Atlasglänzende Krystalle, in Wasser und Alkohol sehr löslich (G., F.). —  $\text{KC}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ . Kleine Tafeln und Nadeln (G., F.). 1 Tl. löst sich bei  $14^{\circ}$  in 13,2 Tln. und bei  $20^{\circ}$  in 12,4 Tln. absolutem Alkohol (MICHAEL, CLARK, *J. pr.* [2] 52, 328). —  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Grüne Krystalle (G., F.). —  $\text{AgC}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ . Blättchen (aus heißem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Schwärzt sich rasch am Lichte (G., F.). —  $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Dünne Tafeln (G., F.). —  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Prismen, in Wasser leicht löslich (G., F.). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Vierseitige Prismen oder Tafeln, in Wasser leicht löslich (G., F.). —  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl})_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln, in Wasser ziemlich leicht löslich (G., F.). —  $\text{TiC}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (G., F.). —  $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich (G., F.). —  $\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (G., F.). —  $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser (G., F.). —  $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser (G., F.).

**Methylester**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Stehenlassen von  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure mit gesättigter methylalkoholischer Salzsäure (GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* 1869, 274). — Kp:  $142,4^{\circ}$  (korr.).  $D^{15}$ : 1,143.

**Äthylester**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch längeres Einleiten von Chlorwasserstoff in die konz. Lösung von  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure in absolutem Alkohol (AUTENRIETH, B. 29, 1655; vgl. GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* 1869, 273; KOLL, A. 249, 324). — Darst. Man mischt 100 g Acetessigester mit 100 g Benzol, versetzt allmählich mit 135–140 g Phosphorpentachlorid, schüttelt nach beendeter Reaktion mit 3–4 Vol. Wasser, hebt die Benzollösung ab, schüttelt die wäbr. Lösung mit Benzol aus, destilliert von den vereinigten Benzolauszügen das Benzol ab und kocht das zurückbleibende Gemisch von  $\beta$ -Chlor-crotonsäureäthylester und  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäureäthylester einige Stunden mit etwas Jod (THOMAS-MAMEET, *Bl.* [3] 13, 71). — Öl. Kp:  $161,4^{\circ}$  (korr.) (G., F.); Kp<sub>760</sub>:  $157$ – $158^{\circ}$  (A.).  $D^{15}$ : 1,113 (G., F.). — Reagiert mit Natriumäthylat unter Bildung von  $\beta$ -Äthoxy-crotonsäureäthylester (KOLL, A. 249, 324). Liefert bei Einw. von Natriumphenolat denselben  $\beta$ -Phenoxy-crotonsäureäthylester, wie  $\beta$ -Chlor-crotonsäureäthylester (RUHEMANN, WRAGG, *Soc.* 79, 1190). Bei der Einw. von Cyankalium auf  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäureäthylester bildet sich ein Gemisch von Nitrilen, das bei der Verseifung mit Kali Tricarballesäure und Itaconsäure liefert (CLAUS, LISCHKE, *B.* 14, 1089). Aus  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäureäthylester und Natrium-Malonsäurediäthylester entsteht  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -carboxy-glutaconsäure-triäthylester ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CO}$ )<sub>2</sub>CH·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:CH·CO·O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (FICHTER, SCHWAB, A. 348, 251).  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäureäthylester liefert mit Phenylhydrazin dieselben Produkte wie  $\beta$ -Chlor-crotonsäureäthylester (AUTENRIETH, B. 29, 1654, 1655).

**Propylester**  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure und mit HCl gesättigtem Propylalkohol (ENKE, A. 256, 204). — Öl. Kp:  $175$ – $177^{\circ}$ . D: 1,053.

**Isobutylester**  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure und mit HCl gesättigtem Isobutylalkohol (ENKE, A. 256, 204). — Flüssig. Kp:  $187^{\circ}$ . D: 1,036.

**Chlorid**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH} \cdot \text{COCl}$ . B. Entsteht durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure, sowie auch durch Destillation von  $\beta$ -Chlor-crotonsäurechlorid (AUTENRIETH, B. 29, 1665). — Kp:  $122$ – $140^{\circ}$ .

**Amid**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{ONCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäurechlorid und konz. wäbr. Ammoniak (AUTENRIETH, B. 29, 1666). — Perlmutterglänzende Blättchen.

(aus Wasser). F: 109–110°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Löslich in 86 Tln. Wasser bei 15°. Beständig gegen verdünnte Säuren.

**4-Chlor-buten-(2)-säure-(1)**, „ $\gamma$ -Chlor-crotonsäure“  $C_4H_5O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . B. Der Äthylester entsteht durch Behandlung von  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy-buttersäureäthylester mit Phosphorpentoxyd; man verseift den Äthylester in Gegenwart von Alkohol mit 30%iger wäbr. Kalilauge bei einer Temperatur unterhalb 20° (LESPIEAU, C. r. 130, 1411). Man behandelt  $\beta,\gamma$ -Dichlor-buttersäure mit Kalilauge (LESPIEAU, Bl. [3] 33, 466). — Weiße, stark riechende Masse. F: 76,5–77,5°.  $Kp_{13}$ : 117–118°. Destilliert im Vakuum unzersetzt. Leicht löslich in Äther und Essigsäure.

**Äthylester**  $C_6H_9O_2Cl = CH_2Cl \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy-buttersäureäthylester und Phosphorpentoxyd (LESPIEAU, C. r. 130, 1410). — Flüssig.  $Kp_{760}$ : 191–193°.

**Amid**  $C_4H_7ONCl = CH_2Cl \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Eindampfen von 1 Mol.-Gew.  $\beta,\gamma$ -Dichlor-buttersäureamid mit der absolut-alkoholischen Lösung von 1 At.-Gew. Natrium (LESPIEAU, Bl. [3] 33, 466). — Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 130–132°.

**Nitril**  $C_4H_5NCl = CH_2Cl \cdot CH:CH \cdot CN$ . B. Aus dem  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy-buttersäurenitril und Phosphorpentoxyd (LESPIEAU, C. r. 130, 1410; Bl. [3] 33, 466). — Flüssigkeit, die auf der Haut Juckreiz und selbst Blasen hervorruft.  $Kp_{15}$ : 73–73,5°. D°: 1,1495. — Geht bei der Verseifung mit Salzsäure in  $\beta,\gamma$ -Dichlor-buttersäure über.

**2,3-Dichlor-buten-(2)-säure-(1)** vom Schmelzpunkt 92°, „ $\alpha,\beta$ -Dichlor-crotonsäure“  $C_4H_4O_2Cl_2 = CH_2 \cdot CCl:CCl \cdot CO_2H$ . B. Entsteht in geringer Menge neben  $\alpha,\beta$ -Dichlor-isocrotonsäure aus  $\alpha,\beta$ -Trichlor-buttersäure und alkoholischer Kalilauge (SZENIC, TAGGESELL, B. 28, 2669). Man leitet Chlor unter Kühlung in die Lösung von 5 g Tetrolsäure in trockenem Chloroform und läßt 12 Stunden im Dunkeln stehen (Sz., T., B. 28, 2670). — Nadeln (aus Ligroin). F: 92°. Wird bei 24-stündigem Erwärmen mit Zink und Wasser völlig in Tetrolsäure zurückverwandelt.

**2,3-Dichlor-buten-(2)-säure-(1)** vom Schmelzpunkt 75,5°, „ $\alpha,\beta$ -Dichlor-isocrotonsäure“  $C_4H_4O_2Cl_2 = CH_3 \cdot CCl:CCl \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben wenig  $\alpha,\beta$ -Dichlor-crotonsäure aus 1 Mol.-Gew.  $\alpha,\beta$ -Trichlor-buttersäure und 2 Mol.-Gew. KOH, beides gelöst in Alkohol (SZENIC, TAGGESELL, B. 28, 2668); man trennt die beiden Säuren durch Umkrystallisieren aus wenig Ligroin, in welchem die  $\alpha,\beta$ -Dichlor-isocrotonsäure leichter löslich ist. — F: 75,5°. — Wird bei 100-stündigem Erhitzen auf 100° mit Zink und Wasser nur sehr langsam in Tetrolsäure übergeführt.

**4,4,4-Trichlor-buten-(2)-säure-(1)**, „ $\gamma,\gamma,\gamma$ -Trichlor-crotonsäure“  $C_4H_2O_2Cl_3 = Cl_3C \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . B. Aus Trichloräthylidenmalonester beim Kochen mit 27%iger Salzsäure (KÖRTZ, J. pr. [2] 75, 483). — Krystalle (aus Wasser). F: 119°.

**2-Brom-buten-(2)-säure-(1)** vom Schmelzpunkt 106,5°, „ $\alpha$ -Brom-crotonsäure“  $C_4H_5O_2Br = CH_2 \cdot CH:CHBr \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-buttersäure mit 2 Mol.-Gew. alkoholischem Kali oder Ammoniak oder beim Erhitzen der  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-buttersäure bis zu ihrem Siedepunkt (MICHAEL, NORTON, Am. 2, 15), auch beim Kochen der  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-buttersäure mit Barytwasser oder beim Digerieren mit Silbercarbonat (ERLENMEYER, MÜLLER, B. 15, 49). Beim Behandeln von  $\alpha,\beta$ -Dibrom-buttersäure vom Schmelzpunkt 87° („Crotonsäuredibromid“) mit wäbr. Alkalien (KOLBE, J. pr. [2] 25, 394; MICHAEL, BROWNE, Am. 9, 280; J. pr. [2] 35, 257; MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 257) oder mit alkoholischem Kali (ERLENMEYER, MÜLLER, B. 15, 49) entstehen geringe Mengen  $\alpha$ -Brom-crotonsäure (neben viel  $\alpha$ -Brom-isocrotonsäure).  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom-buttersäureäthylester gibt mit 2 Mol.-Gew. alkoholischem Kali wesentlich  $\alpha$ -Brom-crotonsäure (MICHAEL, BROWNE, Am. 9, 281). Bei der Behandlung von  $\alpha,\beta$ -Dibrom-buttersäure vom Schmelzpunkt 59° („Isocrotonsäuredibromid“) mit wäbr. Alkalien entsteht  $\alpha$ -Brom-crotonsäure neben fast gleichen Mengen  $\alpha$ -Brom-isocrotonsäure (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 263; 52, 368; J. A. WISLICENUS, Inaug.-Dissertation [Leipzig 1892]). Aus dem p-Bromanilid des Isocrotonsäuredibromids  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br$  durch 6-stündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120–130°, neben p-Bromanilin und HBr (AUTENRIETH, B. 38, 2545). Entsteht quantitativ durch 15-stündiges Erhitzen der  $\alpha$ -Brom-isocrotonsäure im geschlossenen Rohr auf 130–140° (MICHAEL, PENDLETON, J. pr. [2] 38, 1; MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 266). Beim Erhitzen von Dibrombrenzweinsäure  $CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$  mit alkoholischem Kali (BISCHOFF, B. 23, 1927).  $\alpha$ -Brom-crotonsäure scheint beim Behandeln von Propan- $\alpha$ - $\beta$ -tricarbonsäure  $CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$  mit Bromwasser zu entstehen (BISCHOFF, GUTZEIT, B. 14, 616). Lange Nadeln (aus Wasser). F: 106,5° (MICHAEL, NORTON, Am. 2, 16). Destilliert nicht unzersetzt (M., N.). Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und

Benzol, schwerer in Schwefelkohlenstoff (M., N.). — Wird von Natriumamalgam in Crotonsäure umgewandelt (MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] 38, 3). Beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht als Hauptprodukt  $\alpha,\beta$ -Dibrom-buttersäure vom Schmelzpunkt 59° neben geringen Mengen der stereoisomeren Säure vom Schmelzpunkt 87° (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 262). Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff  $\alpha,\alpha,\beta$ -Tribrom-buttersäure (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 16; MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] 38, 1; VALENTIN, *B.* 28, 2663). Spaltet schon nach kurzem Erhitzen vollständig HBr ab (M., P., *J. pr.* [2] 38, 4).

$\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$ . 1 Tl. Salz löst sich bei 21° in 493,4 Tln. Alkohol (von 99,5%) (WISLICENUS, *A.* 248, 336). —  $\text{AgC}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$ . Nadeln. Zersetzt sich rasch beim Kochen unter Abscheidung von AgBr (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 16). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (M., N.).

Äthylester  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CBr}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. alkoholischer Natriumäthylatlösung in eine alkoholische Lösung von  $\alpha,\beta$ -Dibrom-buttersäureäthylester (PREISWERK, *B.* 36, 1085). —  $\text{Kp}_{15}$ : 95–97°. — Liefert bei der Verseifung glatt  $\alpha$ -Brom-crotonsäure. Mit Natrium-Malonester entsteht Methylcyclopropantricarbonsäuretriäthylester

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\cdot\text{CH}—\text{C}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ | \\ \text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$

2-Brom-buten-(2)-säure-(1) vom Schmelzpunkt 92°, „ $\alpha$ -Brom-isocrotonsäure“  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von  $\alpha,\beta$ -Dibrom-buttersäure vom Schmelzpunkt 87° („Crotonsäuredibromid“) mit 10 Tln. Wasser oder 10 Tln. Wasser und  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Soda (KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 387, 391; ERLÉNMEYER, MÜLLER, *B.* 15, 49; vgl. MICHAEL, BROWNE, *J. pr.* [2] 35, 257) und fast ausschließlich (neben sehr geringen Mengen  $\alpha$ -Brom-crotonsäure) durch Behandeln der  $\alpha,\beta$ -Dibrom-buttersäure (F: 87°) mit mäßig konz. Natronlauge bei 100° (KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 394) oder mit 10%iger Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 257) oder auch mit 2 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge bei 100° (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 13). Bei der Einw. von wäßr. Alkalien auf  $\alpha,\beta$ -Dibrom-buttersäure vom Schmelzpunkt 59° („Isocrotonsäuredibromid“) (neben fast gleichen Mengen  $\alpha$ -Brom-crotonsäure) (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 263; 52, 368; J. A. WISLICENUS, Inaug.-Dissert. [Leipzig 1892]). — Lange Nadeln (aus Wasser). F: 92° (M., N.). Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff (M., N.). — Wird durch längeres Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130–140° quantitativ in  $\alpha$ -Brom-crotonsäure umgewandelt (MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] 38, 1). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung entsteht glatt Crotonsäure; in saurer Lösung scheint daneben etwas Buttersäure und eine höher siedende Säure zu entstehen (MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] 38, 3; MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 266). Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff  $\alpha,\alpha,\beta$ -Tribrom-buttersäure (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 14; MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] 38, 1; VALENTIN, *B.* 28, 2663). Spaltet selbst bei mehrtägigem Erhitzen nur unvollständig HBr ab (M., P., *J. pr.* [2] 38, 4). Beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht  $\alpha,\beta$ -Dibrom-buttersäure vom Schmelzpunkt 59° neben geringen Mengen der stereoisomeren Säure vom Schmelzpunkt 87° (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 46, 262).

$\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$ . 1 Tl. Salz löst sich bei 21° in 10,8 Tln. Alkohol (von 99,5%) (WISLICENUS, *A.* 248, 336) (Trennung der  $\alpha$ -Brom-isocrotonsäure von der  $\alpha$ -Brom-crotonsäure). —  $\text{AgC}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$ . Lichtbeständige Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 14). —  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln, leicht löslich in Wasser (M., N.). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br})_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln, leicht löslich in Wasser (M., N.).

3-Brom-buten-(2)-säure-(1), „ $\beta$ -Brom-crotonsäure“  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br} = \text{CH}_3\cdot\text{CBr}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen von reiner Tetrolsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (MICHAEL, BROWNE, *J. pr.* [2] 35, 257; *Am.* 9, 277; CLUTTERBUCK, *A.* 268, 109). Aus dem p-Brom-anilid des Crotonsäuredibromids durch Erhitzen mit Salzsäure auf 130°, neben p-Brom-anilin und HBr (AUTENRIETH, *B.* 38, 2546). Aus  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -oxy-buttersäure durch Destillation mit Schwefelsäure (MELIKOW, *J. pr.* [2] 61, 558). — Nadeln (aus Ligroin); Blätter (aus Wasser). F: 94,5–95° (MI., B.), 94° (ME.), 97° (AU.). Wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Essigsäure (MI., B.). —  $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$ . Dünne Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser (MI., B., *Am.* 9, 278). —  $\text{AgC}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$ . Dünne Tafeln (aus Wasser) (MI., B.). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Platten. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (MI., B.). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Br})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (CL.).

4-Brom-buten-(2)-amid-(1), „ $\gamma$ -Brom-crotonsäureamid“  $\text{C}_4\text{H}_6\text{ONBr} = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Durch Einw. von verdünnter Kalilauge auf die verdünnte alkoholische Lösung von  $\beta,\gamma$ -Dibrom-buttersäureamid (LESPIEAU, *C. r.* 138, 1050). — Krystalle (aus siedendem Chloroform). F: 110°.

**4-Brom-buten-(2)-nitril-(1)**, „ $\gamma$ -Brom-crotonsäurenitril“  $C_4H_7NBr = CH_2Br \cdot CH : CH \cdot CN$  (?). B. Als Nebenprodukt bei der Einw. von Brom auf Allylcyanid (LESPIEAU, *B.* [3] 33, 65). Durch Erhitzen des  $\beta, \gamma$ -Dibrom-butyronitrils (LESPIEAU, *C. r.* 138, 1050). — Flüssig. F:  $-14^\circ$ .  $K_{p12}$ :  $84-85^\circ$ . Greift die Schleimhäute heftig an. — Reagiert energisch mit Ammoniak. Fixiert in der Kälte kein Brom. Liefert bei der Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure  $\beta, \gamma$ -Dibrom-buttersäureamid. Mit heißer konz. Salzsäure entsteht  $\beta, \gamma$ -Dichlor-buttersäure. Bildet mit Phenylhydrazin eine weiße Verbindung, die eine Minute später plötzlich verkohlt.

**2,3-Dibrom-buten-(2)-säure-(1) vom Schmelzpunkt  $94^\circ$** , „ $\alpha, \beta$ -Dibrom-crotonsäure“  $C_4H_4O_2Br_2 = CH_3 \cdot CBr : CBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Tetrolsäure und Brom in wäßriger Lösung bei Lichtabschluß bei  $0^\circ$  (PINNER, *B.* 14, 1081; 28, 1878) neben anderen Produkten (MICHAEL, *B.* 34, 4223). Aus Tetrolsäure und Brom in wäßr. Lösung im Sonnenlicht sowie in Chloroformlösung im Dunkeln entstehen Gemische von  $\alpha, \beta$ -Dibrom-crotonsäure vom Schmelzpunkt  $94^\circ$  und der stereoisomeren Säure vom Schmelzpunkt  $120^\circ$  (MICHAEL, *B.* 34, 4223, 4224; vgl. PINNER, *B.* 28, 1879). Aus  $\alpha, \alpha, \beta$ -Tribrom-buttersäure und alkoholischem Kali (MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] 38, 2). — Triklone (Fock, *B.* 28, 1883) Prismen und Tafeln. F:  $94^\circ$  (M., Pr.; Pr., *B.* 28, 1877). Leichter löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin, als die stereoisomere  $\alpha, \beta$ -Dibrom-isocrotonsäure (Pr., *B.* 28, 1883). Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in kaltem Wasser und Ligroin (M., Pr.). — Geht in Benzollösung beim Einleiten von HBr am Licht, wie auch beim Erhitzen mit HBr in die stereoisomere  $\alpha, \beta$ -Dibrom-isocrotonsäure über (Pr., *B.* 28, 1881, 1882). Beim Einleiten von HBr in die Chloroformlösung (bei  $0^\circ$  im Dunkeln) entstehen über 50% der bei  $120^\circ$  schmelzenden  $\alpha, \beta$ -Dibrom-isocrotonsäure (MICHAEL, *B.* 34, 4224). Mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff am Licht entsteht 2,3,4,4-Tetrabrom-buten-(2)-säure-(1)  $CHBr_2 \cdot CBr : CBr \cdot CO_2H$  (Pr., *B.* 28, 1885). Wird durch Natriumamalgam in Tetrolsäure verwandelt (Pr., *B.* 28, 1884). Beim Kochen mit Silberoxyd wird ein polymeres  $\alpha$ -Brom-allylen  $(C_3H_3Br)_x$  (Nadeln vom Schmelzpunkt  $115-116^\circ$ ) erhalten (Pr., *B.* 28, 1881).  $\alpha, \beta$ -Dibrom-crotonsäure wird beim Kochen mit Wasser nur wenig zersetzt (Pr., *B.* 28, 1883). Beim Erhitzen mit Wasser und Bariumcarbonat entsteht Acrolein (Pr., *B.* 28, 1881). —  $KC_4H_3O_2Br_2$ . Flache Prismen; leicht löslich in Wasser (M., Pr.). —  $AgC_4H_3O_2Br_2$ . Niederschlag, aus Nadeln bestehend. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in  $AgBr$ ,  $CO_2$  und Acrolein (Pr., *B.* 28, 1883). —  $BaC_4H_3O_2Br_2 + 3/2 H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser (M., Pr.). Nach PINNER (*B.* 28, 1883) enthält das Bariumsalz kein Krystallwasser. — Bleisalz. Löslich in 28,3 Tln. Wasser bei  $16^\circ$  (MICHAEL, *B.* 34, 4223).

**Methylester  $C_4H_4O_2Br_2 = CH_3 \cdot CBr : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$** . B. Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der  $\alpha, \beta$ -Dibrom-crotonsäure (F:  $94^\circ$ ) im Dunkeln (MICHAEL, *B.* 34, 4225). — Farblose Flüssigkeit.  $K_{p11}$ :  $94^\circ$ . — Verliert durch Behandeln mit Zink in ätherischer Lösung das Brom rascher als der stereomere Ester.

**2,3-Dibrom-buten-(2)-säure-(1) vom Schmelzpunkt  $120^\circ$** , „ $\alpha, \beta$ -Dibrom-isocrotonsäure“  $C_4H_4O_2Br_2 = CH_3 \cdot CBr : CBr \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Brom in Chloroformlösung auf die Chloroformlösung der Tetrolsäure bei  $0^\circ$  im zerstreuten Tageslicht (FITTIG, CLUTTERBUCK, *A.* 268, 102; vgl. PINNER, *B.* 28, 1879) oder im Sonnenlicht (PINNER, *B.* 28, 1879; MICHAEL, *B.* 34, 4224). Läßt man Brom in Chloroformlösung im Dunkeln oder in wäßr. Lösung im Sonnenlicht einwirken, so entstehen Gemische der beiden stereoisomeren Dibromcrotonsäuren (MICHAEL, *B.* 34, 4223, 4224; vgl. PINNER, *B.* 28, 1878). Beim Stehen der mit etwas Bromwasserstoff beschickten Lösung der  $\alpha, \beta$ -Dibrom-crotonsäure vom Schmelzpunkt  $94^\circ$  in Benzol am Sonnenlicht (P., *B.* 28, 1881) oder bei Einw. von HBr auf ihre Lösung in Chloroform (M.). — Monokline Krystalle (FITTIG, CLUTTERBUCK, *A.* 268, 103). F:  $120^\circ$  (F., C.). Schwerer löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin, als die stereoisomere  $\alpha, \beta$ -Dibrom-crotonsäure (P.). — Mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff am Licht entsteht 2,3,4,4-Tetrabrom-buten-(2)-säure-(1) (P.). Natriumamalgam führt in Tetrolsäure zurück (P., *B.* 28, 1884). —  $AgC_4H_3O_2Br_2$ . Blätter (aus heißem Wasser) (F., C.). —  $Ba(C_4H_3O_2Br_2)_2 + 3H_2O$ . Prismen (F., C.). Nach PINNER (*B.* 28, 1883) enthält das Bariumsalz  $2H_2O$ . —  $Pb(C_4H_3O_2Br_2)_2$ . Farblose Blättchen. Löslich bei  $14^\circ$  in 225 Tln. Wasser. Eignet sich zur Trennung der beiden stereoisomeren  $\alpha, \beta$ -Dibrom-crotonsäuren (M.).

**Methylester  $C_4H_4O_2Br_2 = CH_3 \cdot CBr : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$** . B. Durch Einw. von Methyljodid auf dibromcrotonsäures Silber bei  $70^\circ$  (MICHAEL, *B.* 34, 4225). — Flüssig.  $K_{p14}$ :  $102-104^\circ$ .

**2,3,4-Tribrom-buten-(2)-säure-(1)  $C_4H_3O_2Br_3 = CH_2Br \cdot CBr : CBr \cdot CO_2H$** . B. In geringer Menge bei anhaltendem Erhitzen von  $\alpha, \beta$ -Dibrom-isocrotonsäure (F:  $120^\circ$ ) mit Brom in Chloroform auf  $100^\circ$  im geschlossenen Rohr (FITTIG, CLUTTERBUCK, *A.* 268, 107). Bei

8-tägigem Erhitzen auf 100° von  $\alpha,\beta$ -Dibrom-crotonsäure (F: 94°) mit Brom (PINNER, B. 28, 1885). Aus Tetrolsäure, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff und Brom bei 0° am Sonnenlicht (PINNER, B. 28, 1880, 1884). — Federartige Krystalle (aus Chloroform) (F., C.). Glasglänzende Prismen aus Tetrachlorkohlenstoff (P.). F: 131,5–132° (F., C.), 131° (P.). Sehr wenig löslich in kaltem Ligroin, sehr leicht in Benzol, wenig in Wasser (P.). —  $\text{AgC}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_2$ . Nadeln (P.).

**2.3.4.4-Tetrabrom-buten-(2)-säure-(1)**  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_4 = \text{CHBr}_2\cdot\text{CBr}:\text{CBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei 2–3-tägigem Stehen am Sonnenlicht von 1 Tl. einer der beiden stereoisomeren  $\alpha,\beta$ -Dibrom-crotonsäuren mit 2 Tln. Brom, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff (PINNER, B. 28, 1885). — Glänzende Prismen (aus Benzol). F: 146°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, wenig in Tetrachlorkohlenstoff, sehr wenig in Ligroin und Wasser. — Wird durch Natriumamalgam in Tetrolsäure verwandelt. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht sofort Mucobromsäure  $\text{OCH}\cdot\text{CBr}:\text{CBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

**2.3-Dijod-buten-(2)-säure-(1)**, Tetrolsäuredijodid  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{I}_2 = \text{CH}_2\cdot\text{CI}:\text{CI}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei 6–8-stündigem Erhitzen von Tetrolsäure, gelöst in Chloroform, mit 1 Mol.-Gew. Jod im geschlossenen Rohr auf 100° (BRUCK, B. 26, 843). Man fügt zu einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der Tetrolsäure, welche überschüssiges Jodkalium enthält, eine konz. wäßr. Lösung von Kupfersulfat (1 Mol.) (JAMES, SUDBOROUGH, Soc. 91, 1041). Man setzt zu einer Lösung des Kaliumsalzes der Tetrolsäure überschüssiges Jodkalium und läßt mehrere Tage stehen (J., S.). — Nadeln (aus Wasser). F: 125° (B.; J., S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (B.). — Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° entsteht  $\alpha,\beta$ -Trijod-propylen (B.). Beim Kochen des Silbersalzes mit Wasser entsteht Jodallylen  $\text{CH}_3\cdot\text{C}:\text{CI}$  (B.). —  $\text{AgC}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{I}_2$ . Atlasglänzende Blättchen (B.).

**Äthylester**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{I}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CI}:\text{CI}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim 2-stündigen Erhitzen von diiodcrotonsäurem Silber mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (BRUCK, B. 26, 844). — Öl. Destilliert unzersetzt.

**Amid**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{ONI}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CI}:\text{CI}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . B. Man behandelt  $\alpha,\beta$ -Dijod-crotonsäure mit 1 Mol.  $\text{PCl}_5$ , erwärmt nach dem Eintreten der Reaktion noch 10 Minuten auf dem Wasserbad und gießt das Reaktionsgemisch in wäßr. Ammoniak (BRUCK, B. 26, 844). — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 175–176° unter völliger Zersetzung.

**3. 2-Methyl-propen-(1)-säure-(3),  $\alpha$ -Propylen- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Methylacrylsäure, Methacrylsäure**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 = \text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CO}_2\text{H}$ . V. Im Römisch-Kamillenöle (KOPF, A. 195, 82; J. WISLICENUS, A. 272, 8; BLAISE, Bl. [3] 29, 329). — B. Aus Aceton, Chloroform und konz. Kalilauge (OSTROPIATOW, Zh. 28, 54). Bei 24-stündigem Kochen von 3.3-Dichlor-butanon-(2) mit 2 Mol.-Gew.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung von 10% (FAWORSKI, J. pr. [2] 51, 551). Entsteht neben viel  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure beim Kochen von 1 Tl.  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure mit 25 Tln. Wasser (FITTIG, THOMSON, A. 200, 86) oder mit überschüssigem Barytwasser (FITTIG, ENGELHORN, A. 200, 68; KOLBE, J. pr. [2] 25, 371; MICHAEL, B. 34, 4044), als Hauptprodukt beim kurzen Aufkochen von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure mit 4 Mol.-Gew. 25%iger Natronlauge (neben sehr geringen Mengen von  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure) (LOSSEN, GERLACH, A. 342, 159). Entsteht neben  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure bei der Destillation von  $\alpha$ -brom-isobuttersäurem Natrium (BISCHOFF, WALDEN, A. 279, 109). Aus  $\beta$ -Brom-isobuttersäure entsteht Methacrylsäure beim Kochen mit Wasser oder beim 4-wöchigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mit n-Natronlauge (1 Mol. Säure auf 1 Mol. Base) (LOSSEN, GERLACH, A. 342, 160), oder beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser (FITTIG, ENGELHORN, A. 200, 68) als einziges Reaktionsprodukt. Durch Kochen von  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester mit Dimethylanilin und Verseifen des rohen Methacrylsäureäthylesters mit alkoholischer Kalilauge (SUDBOROUGH, DAVIES, Soc. 95, 977). Aus  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure-anhydrid und wasserfreier Pottasche (BISCHOFF, WALDEN, B. 27, 2951). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäure zu 13%, neben Aceton und dem Lactid

$(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{O}$  (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 115). Durch Kochen von  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäureäthylester mit überschüssigem Phosphortrichlorid und Verseifung des gebildeten Methacrylsäureäthylesters mit kochender alkoholischer Kalilösung (FRANKLAND, DUFFA, A. 136, 12; vgl. FITTIG, PAUL, A. 188, 53, 55). Beim Kochen von Citrabrombrenzweinsäure  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  mit wäßr. Alkalien (SWARTS, Z. 1866, 721; FITTIG, PREHN, A. 188, 42; FITTIG, LANDOLT, A. 188, 80). Bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des Dimethylmalonsäuremonoäthylesters entsteht neben dem Tetramethyl-

bernsteinsäurediäthylester der Äthylester der Methacrylsäure, der beim Verseifen mit alkoholischem Kali Methacrylsäure liefert (BROWN, WALKER, A. 274, 56). — *Darst.* Man leitet in die Lösung von Citraconsäureanhydrid in der  $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure Bromwasserstoff bis zur Sättigung (unter Kühlung) ein, läßt einige Tage stehen, saugt die gebildete Citrabrombrenzweinsäure ab, löst in ziemlich viel Wasser auf, versetzt mit überschüssiger Soda, kocht auf, säuert mit Schwefelsäure (1:1) an und destilliert, wobei die Methacrylsäure übergeht; man versetzt das Destillat mit überschüssigem Calciumcarbonat, filtriert, engt das Filtrat stark ein, säuert mit Salzsäure an, schüttelt mit Äther aus und destilliert die Methacrylsäure im Vakuum ab (FITTIG, LANDOLT, A. 188, 81; C. KOLBE, J. pr. [2] 25, 372; AUTENRIETH, PRETZELL, B. 36, 1271).

Lange Prismen. F:  $16^\circ$  (FITTIG, PREHN, A. 188, 47),  $15^\circ$  (FAWORSKI, J. pr. [2] 51, 552),  $14,5^\circ$  (SUDBOROUGH, DAVIES, Soc. 95, 977),  $14^\circ$  (BROWN, WALKER, A. 274, 57). Kp:  $160,5^\circ$  (korr.) (Fl., Pr.); Kp<sub>767</sub>:  $162-163^\circ$  (FAW.); Kp<sub>14</sub>:  $72^\circ$  (AUTENRIETH, PRETZELL, B. 36, 1272); Kp<sub>15</sub>:  $60-63^\circ$  (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 115). In warmem Wasser leicht löslich, engt das Filtrat stark ein, säuert mit Salzsäure an, schüttelt mit Äther aus und destilliert die Methacrylsäure im Vakuum ab (FITTIG, LANDOLT, A. 188, 81; C. KOLBE, J. pr. [2] 25, 372; AUTENRIETH, PRETZELL, B. 36, 1271).  $n_D^{20}$ : 1,42815;  $n_D^{25}$ : 1,43143;  $n_D^{30}$ : 1,44635 (BRÜHL). — Bei der Destillation der Methacrylsäure unter gewöhnlichem Druck und auch bei wiederholter Destillation im Vakuum geht ein Teil derselben in eine weiße amorphe Masse, die polymere Methacrylsäure (s. u.), über; diese Umwandlung erfolgt quantitativ beim Erhitzen der Methacrylsäure im geschlossenen Rohr durch einige Stunden auf  $130^\circ$  oder beim längeren Stehenlassen der Methacrylsäure bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure (vgl.: FITTIG, ENGELHORN, A. 200, 70; BISCHOFF, WALDEN, A. 279, 110; MJÖEN, B. 30, 1227). Von Natriumamalgam wird Methacrylsäure in Isobuttersäure übergeführt (FITTIG, PAUL, A. 188, 57). Einw. von Bromwasserstoffsäure auf Methacrylsäure: Fl., PAUL, A. 188, 59. Methacrylsäure verbindet sich mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu  $\beta$ -Jod-isobuttersäure (Fl., PAUL, A. 188, 58) und mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung im Sonnenlicht zu  $\alpha,\beta$ -Dibrom-isobuttersäure (C. KOLBE, J. pr. [2] 25, 373; FAWORSKI, J. pr. [2] 51, 1553). Gibt beim Schmelzen mit Kali Propionsäure und Kohlensäure (FRANKLAND, DUPPA, A. 136, 14; FITTIG, PREHN, A. 188, 49). Veresterung der Methacrylsäure mit Methylalkohol: SUDBOROUGH, DAVIES, Soc. 95, 976. Methacrylsäure liefert mit Anilin bei  $190^\circ$   $\beta$ -Anilino-isobuttersäure-anilid (AUTENRIETH, PRETZELL, B. 36, 1269; Au., B. 38, 2540).

$Cu(C_4H_5O_2)_2$ . Hellblauer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (LOSSEN, GERLACH, A. 342, 162). —  $AgC_4H_5O_2$ . Kleine Krystalle, in kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich (FITTIG, PREHN, A. 188, 48). —  $Ca(C_4H_5O_2)_2$ . Lange Nadeln, in Wasser leicht löslich (Fl., Pr., A. 188, 48). Verwandelt sich bei längerem Stehen in das Calciumsalz der polymeren Methacrylsäure (C. KOLBE, J. pr. [2] 25, 372; AUWERS, KÖBNER, B. 24, 1935). —  $Sr(C_4H_5O_2)_2$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser. (Lo., Ge.). —  $Zn(C_4H_5O_2)_2$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser. Polymerisiert sich bei  $100^\circ$  (Lo., Ge.). —  $Cd(C_4H_5O_2)_2$ . Kugelförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser (Lo., Ge.). —  $Pb(C_4H_5O_2)_2$ . Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Polymerisiert sich beim Erhitzen zu einer in Wasser unlöslichen Masse (Lo., Ge.).

Polymere Methacrylsäure  $(C_4H_5O_2)_n = C_{4n}H_{4n}(CO_2H)_n$  (vgl. MJÖEN, B. 30, 1227). Bei der Destillation der Methacrylsäure unter gewöhnlichem Druck (FITTIG, ENGELHORN, A. 200, 70) und auch bei wiederholter Destillation im Vakuum (BISCHOFF, WALDEN, A. 279, 110) geht ein Teil derselben in die polymere Methacrylsäure über. Diese Umwandlung erfolgt quantitativ beim Erhitzen der Methacrylsäure im geschlossenen Rohr durch einige Stunden auf  $130^\circ$  (F., E., A. 200, 71; MJÖEN, B. 30, 1228) oder bei längerem Stehenlassen der Methacrylsäure bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Zusatz einiger Tropfen Salzsäure (F., E., A. 200, 70; B., W., A. 279, 110; Mj., B. 30, 1227, 1228). Auch methacrylsäures Calcium wandelt sich bei längerem Aufbewahren zum Teil in das Salz der polymeren Säure um (C. KOLBE, J. pr. [2] 25, 372; AUWERS, KÖBNER, B. 24, 1935). Über polymerisierte Methacrylsäure, welche aus Estern der  $\alpha$ -Chlor-isobuttersäure bei der Zersetzung durch Ätzalkalien erhalten wurde, vgl.: BALBIANO, TESTA, G. 10, 373; J. 1880, 789; BROCHET, A. ch. [7] 10, 377. — Porzellanartige Masse (F., E., A. 200, 71). Wird durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Äther als flockiges leichtes Pulver erhalten (Mj., B. 30, 1227). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, langsamer (unter vorangehendem Aufquellen) in Wasser, schwer in Phenol, sehr wenig in Aceton, unlöslich in Chloroform, Benzol, Eisessig (Mj.). Wird aus der wäßr. Lösung durch Äther, Mineralsäuren, Kochsalz ausgefällt (Mj.). Elektrische Leitfähigkeit der Säure, sowie des Lithium-, Natrium-, Kaliumsalzes, Molekulargewichtsbestimmungen: MJÖEN. — Färbt sich bei  $150^\circ$  gelblich, beginnt gegen  $200^\circ$  sich zu zersetzen und verflüchtigt sich bei  $300^\circ$ , ohne zu schmelzen (Mj.). Wird von rauchender Salpetersäure, Chromsäure, schmelzendem Kali, konz. Schwefelsäure kaum angegriffen (F., E.). Löst sich langsam aber völlig in Ammoniak; die ammoniakalische Lösung gibt mit  $CaCl_2$  und  $BaCl_2$  gummiartige Niederschläge (F., E.).

**Äthylester der Methacrylsäure**  $C_6H_{10}O_2 = CH_2:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim 6-stdg. Digerieren des Silbersalzes der Methacrylsäure mit Äthyljodid auf dem Wasserbade (AUWERS, KÖBNER, *B.* 24, 1935). Man erhitzt  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester mit Diäthylanilin in der Weise, daß die Temperatur des Destillats sich auf etwa 110–120° erhält (BLAISE, COURTOT, *C. r.* 140, 371; BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 1103). Aus  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäureäthylester durch Erwärmung mit der doppelten theoretischen Menge von Phosphortrichlorid (SCHRYVER, *Soc.* 73, 69). — Flüssig. Kp: 115–120° (A., W.); Kp<sub>18</sub>: 30° (BL., L.). — Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid bei 0° und Zersetzung der Reaktionsmasse mit Wasser ohne Säurezusatz je nach den Bedingungen Dimethylisopropenylcarbinol  $CH_2:C(CH_3) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_3$ , 3-Methyl-pentanon-(2)  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$  oder Diisopropenyl  $CH_2:C(CH_3) \cdot C(CH_3):CH_2$ ; bei der Einw. von Äthylmagnesiumjodid entsteht nur Diäthylisopropenylcarbinol  $CH_2:C(CH_3) \cdot C(C_2H_5)(OH) \cdot C_2H_5$  (BLAISE, COURTOT, *C. r.* 140, 371; COURTOT, *Bl.* [3] 35, 978).

**Ester des linksdrehenden Methyläthylcarbincarbinols** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_6H_{16}O_2 = CH_2:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem entsprechenden Ester der  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure durch Erhitzen mit Diäthylanilin (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 574). — Kp<sub>20</sub>: 75° (korr.). D<sub>20</sub>: 0,8781.  $[\alpha]_D$ : +3,51°.

**2-Methyl-propen-(1)-nitril-(3),  $\alpha$ -Methyl-acrylsäurenitril**  $C_4H_5N = CH_2:C(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. von Phosphorpentoxyd auf  $\alpha$ -Oxy-isobuttersäurenitril (HENRY, *C.* 1898 II, 662). — Farblose, stark riechende und bitterschmeckende Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 90–92°. D<sub>18</sub>: 0,7991. Unlöslich in Wasser.

**1-Chlor-2-methyl-propen-(1)-säure-(3),  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -methyl-acrylsäure,  $\beta$ -Chlor-methacrylsäure**  $C_4H_5O_2Cl = CHCl:C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha,\beta$ -Trichlor-isobuttersäure mit Zinkstaub und Salzsäure (GOTTLEB, *J. pr.* [2] 12, 19). Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von citraconsaurem Natrium (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 373; vgl. SWARTS, *J.* 1873, 583; MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 388). Beim Kochen von Citra- oder Mesadichlorbrenzweinsäure mit Wasser (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 385, 391). Bei der Oxydation von 1-Methyl-1-dichloromethyl-cyclohexadien-(2,5)-on-(4) in Aceton mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure (AUWERS, HESSENLAND, *A.* 352, 279). — Lange Nadeln, mit Wasserdampf leicht flüchtig (G.). F: 59° (G.). —  $KC_4H_4O_2Cl + H_2O$ . Undeutlich kristallinisch (aus Alkohol) (MORAWSKI, *J.* 1876, 534). —  $HO \cdot CuC_4H_4O_2Cl$ . Hellblauer pulveriger Niederschlag (M.). —  $AgC_4H_4O_2Cl$ . Nadeln (aus siedendem Wasser) (G.). —  $Ca(C_4H_4O_2Cl)_2 + 3H_2O$ . Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.). —  $Ba(C_4H_4O_2Cl)_2 + 4H_2O$ . Lange Prismen, leicht löslich in Wasser. Verwittert rasch (G.). —  $Pb(C_4H_4O_2Cl)_2 + H_2O$ . Amorpher Niederschlag, der sich beim Stehen in kleine undeutliche Krystalle umwandelt (G.).

**Äthylester**  $C_6H_9O_2Cl = CHCl:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Chlor-methacrylsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff (MORAWSKI, *J.* 1876, 534). — Kp: 155–158°.

**x,x-Dichlor-2-methyl-propen-(1)-säure-(3), x,x-Dichlor-methacrylsäure**  $C_4H_4O_2Cl_2 = CCl_2:C(CH_3) \cdot CO_2H$  oder  $CHCl_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von  $\alpha,\beta$ -Trichlor-isobuttersäure (aus Citraconsäure) mit überschüssigem Alkali (GOTTLEB, *J. pr.* [2] 12, 8). — Lange feine Prismen; sublimiert in Nadeln. F: 64°; Kp: 215,5°. Wirkt sehr heftig auf die Epidermis. — Geht durch Natriumamalgam in Isobuttersäure über (G.). —  $NaC_4H_3O_2Cl_2 + H_2O$ . Nadeln (G.). —  $KC_4H_3O_2Cl_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Gut ausgebildete Krystalle (MORAWSKI, *J.* 1876, 535). —  $Cu(C_4H_3O_2Cl_2)_2$ . Intensiv grün, wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in heißem (M.). —  $AgC_4H_3O_2Cl_2$ . Schwer löslicher Niederschlag; kristallisiert aus heißem Wasser in ziemlich langen Nadeln (G.). —  $Ca(C_4H_3O_2Cl_2)_2 + 2H_2O$ . In Wasser leicht lösliche Nadeln. Zersetzt sich bei 100° (G.). —  $Pb(C_4H_3O_2Cl_2)_2 + H_2O$ . Nadeln; schmilzt bei 100° (G.).

**1-Brom-2-methyl-propen-(1)-säure-(3) vom Schmelzpunkt 62–64°,  $\beta$ -Brom-methacrylsäure**  $C_4H_7O_2Br = CHBr:C(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.*  $\alpha,\beta$ -Dibrom-isobuttersäure  $CH_2Br \cdot C(CH_3)Br \cdot CO_2H$  wird von mäßig starker Natronlauge quantitativ in HBr und  $\beta$ -Brom-methacrylsäure zerlegt (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 382). Iso- $\beta$ -brom-methacrylsäure (s. S. 424) lagert sich bei 2-stündigem Kochen oder durch Einw. des Sonnenlichts auf ihre Chloroformlösung in Gegenwart von geringen Mengen Brom in  $\beta$ -Brom-methacrylsäure um; dieselbe Umlagerung erfolgt beim Erhitzen des Calciumsalzes der Iso- $\beta$ -brom-methacrylsäure (LOSSEN, MORSCHÖCK, DORNO, *A.* 342, 169, 173, 174). Beim Kochen von Citradibrombrenzweinsäure mit 3 oder 5 Tln. Wasser (FITTIG, KRUSEMARK, *A.* 206, 7; LOSSEN, MORSCHÖCK, DORNO, *A.* 342, 164) oder mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 97; FR., KB., *A.* 206, 3). Beim Erwärmen einer mit Soda neutralisierten wäßr. Lösung von Mesadibrombrenzweinsäure entsteht  $\beta$ -Brom-methacrylsäure neben der stereoisomeren Iso- $\beta$ -brom-methacryl-

säure (LOSSEN, MORSCHÖCK, DORNO, A. 342, 165; vgl. FI., KR., A. 206, 9). — *Darst.* Man verdampft die genau (mit  $K_2CO_3$ ) neutralisierte Lösung der Citradibrombrenzweinsäure auf dem Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande das brommethacrylsäure Salz durch absoluten Alkohol (FRIEDRICH, A. 203, 354). Man kocht 1 Tl. Citradibrombrenzweinsäure mit 3 Tln. Wasser 4 Stunden lang und saugt die beim Erkalten auskristallisierende  $\beta$ -Brom-methacrylsäure ab (L., M., D., A. 342, 164 Anm. 5).

Lange platte Nadeln. Riecht nach Buttersäure (KE.). F: 62–63° (FI., KR.), 64,2° (aus Wasser) (L., M., D.). Kp: 228–230° (CAHOUS, A. Spl. 2, 347). Verflüchtigt sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur (L., M., D.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem (KE.). — Zerfällt bei anhaltendem Erhitzen am Rückflußkühler unter Bildung von Kohlendioxyd, Bromwasserstoff und Allen (L., M., D., A. 342, 166). Das Kaliumsalz liefert bei der Elektrolyse Allylen, Kohlensäure, Essigsäure und Bromwasserstoff (L., M., D., A. 342, 182). Bei der Oxydation des Natriumsalzes mit Kaliumpermanganat entstehen Kohlensäure, Essigsäure und Bromwasserstoff (L., M., D., A. 342, 179). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht Isobuttersäure (SWARTS, A. 171, 181). Brom wirkt in der Kälte nicht auf  $\beta$ -Brom-methacrylsäure ein; bei 100° entsteht  $\alpha,\alpha,\beta$ -Tribrom-isobuttersäure (CAHOUS, A. Spl. 2, 349). Brommethacrylsäure zersetzt sich nicht beim Kochen mit Sodalösung (FITTIG, KRUSEMARK, A. 206, 9). Bei anhaltendem Kochen mit konz. Natronlauge erfolgt Zerfall unter Bildung von Bromwasserstoff, Kohlensäure, Essigsäure, Methan, Allylen und wenig Allen (FRIEDRICH, A. 203, 358; L., M., D., A. 342, 171). Beim Erhitzen von brommethacrylsäurem Kalium mit Natriumalkoholat auf 130–140° entsteht  $\beta$ -Äthoxy-methacrylsäure (EMMERLING, KRISTELLER, B. 39, 2455).

Salze:  $NH_4C_4H_4O_2Br + C_4H_5O_2Br$  (MORAWSKI, J. 1876, 533). —  $HO \cdot CuC_4H_4O_2Br$ . Hellblauer Niederschlag (MORAWSKI). —  $AgC_4H_4O_2Br$ . Kleine Nadeln (CAHOUS, A. Spl. 2, 349). Das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser nur langsam (Unterschied vom Silbersalz der Iso- $\beta$ -brom-methylacrylsäure) unter Bildung von Silber, Bromsilber, Kohlensäure, Propionaldehyd und freier Brommethacrylsäure (LOSSEN, MORSCHÖCK, DORNO, A. 342, 175). —  $Ca(C_4H_4O_2Br)_2 + 3H_2O$ . Warzen. 100 Tle. der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei 11° 5,44 Tle. wasserfreies Salz (FITTIG, KRUSEMARK, A. 206, 11). Liefert beim Erhitzen Allylen und Allen (L., M., D., A. 342, 175).

Äthylester  $C_6H_9O_2Br = CHBr:C(CH_3):CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die fast zum Siedepunkt erwärmte konz. alkohol. Lösung der  $\beta$ -Brom-methacrylsäure (CAHOUS, A. Spl. 2, 349). — Flüssig. Kp: 192–193°. — Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 120–130° 4-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) und 4-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(3) (FICHTER, ENZENAUER, ULLENBERG, B. 33, 498).

1-Brom-2-methyl-propen-(1)-säure-(3) vom Schmelzpunkt 65–66°, Iso- $\beta$ -brom-methacrylsäure  $C_4H_5O_2Br = CHBr:C(CH_3):CO_2H$ . B. Entsteht, neben  $\beta$ -Brom-methacrylsäure, beim Kochen von Mesadibrombrenzweinsäure mit wäbr. Sodalösung (auf 1 Mol. Säure 2 Mol.  $Na_2CO_3$ ) (FITTIG, KRUSEMARK, A. 206, 9). — *Darst.* Man erhitzt eine mit Soda neutralisierte wäbr. Lösung von Mesadibrombrenzweinsäure, welche man durch steten Sodazusatz stets neutral hält, engt die Lösung ein, schüttelt sie mit Äther zwecks Entfernung der Verunreinigungen aus, verjagt den gelösten Äther, säuert nach dem Erkalten an, wobei sich  $\beta$ -Brom-methacrylsäure ausscheidet, schüttelt mit Petroläther aus, um die Reste der  $\beta$ -Brom-methacrylsäure zu entfernen, zieht die Iso- $\beta$ -brom-methacrylsäure aus der wäbr. Lösung mit Äther aus, trocknet den Ätherauszug über Natriumsulfat, destilliert die Hauptmenge des Äthers ab und entfernt die letzten Ätherreste durch Überleiten von trockner Luft (LOSSEN, MORSCHÖCK, DORNO, A. 342, 165). — *Reinigung:* Man trennt die Iso- $\beta$ -brom-methacrylsäure von der  $\beta$ -Brom-methacrylsäure durch Darstellung der Calciumsalze; das Salz der Isobrom-methacrylsäure ist in Wasser bedeutend löslicher (F., K., A. Spl. 2, 11). Man versetzt die Lösung von Isobrommethacrylsäure in wenig Äther vorsichtig mit Petroläther, wodurch Verunreinigungen ausgeschieden werden; bei Zusatz von mehr Petroläther erhält man die reine kristallisierte Isobrommethacrylsäure (L., M., D., A. 342, 167). — Glänzende Blätter (aus Wasser). F: 65–66° (F., K.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (F., K.). In Wasser erheblich löslicher als  $\beta$ -Brom-methacrylsäure (F., K.). — Isobrommethacrylsäure lagert sich bei 24-stündigem Kochen oder bei Einw. des Sonnenlichtes auf ihre Chloroformlösung in Gegenwart geringer Mengen Brom in die stereoisomere Brommethacrylsäure um (L., M., D., A. 342, 169, 174). Zerfällt bei anhaltendem Erhitzen am Rückflußkühler unter Bildung von Kohlendioxyd, Bromwasserstoff und Allen; dem Zerfall geht eine Umlagerung der Isobrom-methacrylsäure in die stereoisomere Brommethacrylsäure voraus (L., M., D., A. 342, 166, 169). Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes der Isobrommethacrylsäure entstehen Allylen, Kohlensäure, Essigsäure und Bromwasserstoff (L., M., D., A. 342, 182). Bei der Oxydation des Natriumsalzes mit Kaliumpermanganat entstehen Kohlensäure, Essigsäure und Bromwasserstoff (L., M., D., A. 342, 179). Isobrommethacrylsäure wird von Natriumamalgam viel schwerer in Isobuttersäure übergeführt als Brommethacrylsäure (F., K.). Zersetzt sich

nicht beim Kochen mit wäbr. Sodalösung (F., K.). Bei langem Kochen mit konz. Natronlauge entsteht Allylen neben wenig Allen (L., M., D., A. 342, 171).

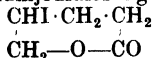
Salze:  $\text{AgC}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}$ . Ist wesentlich leichter löslich als das Silbersalz der isomeren Säure. Zersetzt sich sehr rasch beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Bromsilber, Kohlensäure und Propionaldehyd; freies Silber entsteht nur in sehr geringer Menge (L., M., D., A. 342, 177). —  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{Br})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blättrige Krystalle. 100 Tle. der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei 5° 44,81 Tle. wasserfreies Salz (F., K.). Geht beim Erhitzen erst in das Salz der  $\beta$ -Brom-methacrylsäure über und zersetzt sich dann unter Bildung von Allylen und Allen (L., M., D., A. 342, 173).

**x,x-Dibrom-2-methyl-propen-(1)-säure-(3), x,x-Dibrom-methacrylsäure**  
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_2 = \text{CBr}_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CHBr}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen der  $\alpha,\beta$ -Tribrom-isobuttersäure mit verdünnten Alkalien (CAHOURS, A. Spl. 2, 351). — Lange Nadeln. Verbindet sich erst bei 120° im geschlossenen Rohr mit Brom zu Tetrabrombuttersäure.

**x,x,x-Tribrom-2-methyl-propen-(1)-säure-(3), x,x,x-Tribrom-methacrylsäure**  
 $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_3$ . B. Aus Tetrabromisobuttersäure beim Kochen mit verdünnten Alkalien (CAHOURS, A. Spl. 2, 353). — Lange Nadeln.

### 3. Carbonsäuren $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ .

**1. Penten-(1)-säure-(5),  $\gamma$ -Butylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma,\delta$ -Pentensäure, Allylessigsäure**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Der Äthylester entsteht aus Allylacetessigsäureäthylester und trockenem Natriumalkoholat bei 150–160°; man verseift den durch fraktionierte Destillation isolierten Ester durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge (ZEIDLER, A. 187, 39). Allylessigsäure wird auch durch Erwärmen von Allylacetessigsäureäthylester mit konz. wäbr. Kalilauge erhalten (FITTIG, MESSERSCHMIDT, A. 208, 92; HENRY, C. 1898 II, 663). Beim Erhitzen von Allylmalonsäure (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 170). Beim Hinzufügen von 20 g Pentin-(1)-säure-(5)-äthylester in 200 g absolutem Alkohol zu 25 g Natrium, das auf 120° erhitzt ist (PERKIN, SIMONSEN, Soc. 91, 829). — Bleibt bei –18° flüssig (FIT., ME.).  $\text{Kp}_{745}^0$ : 186–187° (korr.) (MARBURG, A. 294, 133 Anm.);  $\text{Kp}_{759}^0$ : 188° (PE., SL.);  $\text{Kp}$ : 187–189° (korr.) (FIT., ME.).  $D_4^{20}$ : 0,9987;  $D_4^{25}$ : 0,9843 (MARBURG, A. 294, 133 Anm.);  $D_4^{25}$ : 0,9903 (GLADSTONE, Soc. 59, 293);  $D_{15}^{25}$ : 0,98656;  $D_{15}^{25}$ : 0,98416;  $D_{25}^{25}$ : 0,9767 (PERKIN, Soc. 49, 211);  $D_{15}^{25}$ : 0,9842;  $D_{15}^{25}$ : 0,9306 (EIJKMAN, C. 1907 II, 1210). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (Z.).  $n_D^{20}$ : 1,4341 (GL.);  $n_D^{25}$ : 1,42888;  $n_D^{25}$ : 1,40408 (EIJK.). Dispersion: EIJKMAN, C. 1907 II, 1210. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 49, 211. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,09 \times 10^{-5}$  (FICHTER, PFISTER, A. 334, 206). — Wird von Kaliumpermanganat zu  $\gamma,\delta$ -Dioxy-n-valeriansäure und Bernsteinsäure oxydiert (FITTIG, URBAN, A. 268, 32). Gibt mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff ein sirupöses Ozonid  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$  (?), das sich beim Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade unter Bildung von Formaldehyd, Ameisensäure, Bernsteinsäure und dem Halbaldehyd der Bernsteinsäure zersetzt (HARRIES, ALEFELD, B. 42, 161). Wird von Natriumamalgam und Wasser nicht verändert (FIT., ME.). Nimmt 2 Atome Brom unter Bildung von  $\gamma,\delta$ -Dibrom-n-valeriansäure auf (FIT., ME.). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu  $\gamma$ -Brom-n-valeriansäure (FITTIG, MESSERSCHMIDT, A. 208, 94). Bei der Einw. von Jod in Kaliumjodidlösung auf die Lösung von allylessigsaurem Natrium entsteht  $\gamma$ -Jod- $\delta$ -valerolacton



in Petroläther: JEGOROW, ZH. 35, 966; C. 1904 I, 259. Allylessigsäure wird bei mehrtägigem Kochen mit 20%iger Natronlauge nicht verändert (FITTIG, B. 26, 43; A. 283, 80). — Zur Esterifizierungsgeschwindigkeit der Allylessigsäure vgl.: SUDBOROUGH, THOMAS, Soc. 91, 1035; S., GITTINS, Soc. 95, 316, 319. Bei der Behandlung mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht  $\gamma$ -Phenyl-n-valeriansäure (EIJKMAN, C. 1907 II, 2045).

$\text{KC}_5\text{H}_7\text{O}_2$ . Zerfließliche Schuppen (aus absolutem Alkohol) (ZEIDLER, A. 187, 41). —  $\text{AgC}_5\text{H}_7\text{O}_2$ . Nadeln (aus Wasser) (FITTIG, MESSERSCHMIDT, A. 208, 94). —  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (MARBURG, A. 294, 134 Anm.). —  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . In Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen (ZEIDLER, A. 187, 42). —  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ . Wasserfreie, in Wasser leicht lösliche Nadeln oder Prismen (MARBURG, A. 294, 133 Anm.). —  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (REBOUL, Bl. [2] 29, 228).

**Äthylester**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Siehe bei Allylessigsäure. —  $\text{Kp}$ : 142–144° (ZEIDLER, A. 187, 39). — Einw. von  $\text{N}_2\text{O}_4$  in Petroläther: JEGOROW, ZH. 35, 965; C. 1904 I, 259. Mit Methylmagnesiumjodid in Äther entsteht das Carbinol  $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}$  (PERKIN, PICKLES, Soc. 87, 657).

Chlorid  $C_4H_7OCl = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus Allylessigsäure und Phosphor-trichlorid (HENRY, C. 1898 II, 663). — Farblose, erstickend riechende Flüssigkeit.  $K_{p_{765}}$ : 128°.  $D^{16}$ : 1,0739.

Amid  $C_4H_7ON = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Blättchen. F: 94°.  $K_{p_{770}}$ : 230°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (HENRY, C. 1898 II, 663).

Nitril  $C_4H_7N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . Angenehm riechende Flüssigkeit.  $K_{p_{760}}$ : 140°.  $D^{13}$ : 1,1803. Unlöslich in Wasser (HENRY, C. 1898 II, 663).

**2. Penten-(2)-säure-(1),  $\alpha$ -Butylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha,\beta$ -Pentensäure,  $\beta$ -Äthyl-acrylsäure, Propylenessigsäure**  $C_5H_8O_2 = CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben  $\beta,\gamma$ -Pentensäure bei 60–70-stündigem Erhitzen (bei 680 mm Überdruck) von 100 g Malonsäure mit 100 g Propionaldehyd und 50 g Eisessig auf 50° und dann über 80° (FITTIG, MACKENZIE, A. 283, 85; vgl. OTT, B. 24, 2602; VIEFHAUS, B. 26, 917). Beim Erhitzen des Salzes  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2K) \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$  auf 120° (MENOZZI, PANTOLI, G. 23 II, 213). Durch Verseifen des bei Behandlung von  $\alpha$ -Brom-valeriansäureäthylester mit Diäthylanilin gebildeten Esters (CROSSLEY, LE SUEUR, Soc. 75, 166; vgl. dazu RUPE, RONUS, Lotz, B. 35, 4268 Anm.). Man führt 6,24 g  $\beta$ -oxy-valeriansaures Calcium durch Wechselsersetzung mit Soda in  $\beta$ -oxy-valeriansaures Natrium über und kocht dieses mit 17 g NaOH und 154 g Wasser (FITTIG, SPENCER, A. 283, 77). Neben geringen Mengen  $\beta,\gamma$ -Pentensäure bei der trocknen Destillation von  $\beta$ -Oxy-valeriansäure (FIT., SP., A. 283, 79). — **Darst.** Entsteht neben  $\beta$ -Oxy-valeriansäure bei 15-stündigem Kochen von 10 g  $\beta,\gamma$ -pentensaurem Natrium mit 33 g NaOH und 295 g Wasser. Man säuert mit Schwefelsäure an und extrahiert mit Äther; der ätherische Auszug wird verdampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert; das Destillat wird mit Bariumcarbonat neutralisiert, eingedampft und der Rückstand mehrfach mit heißem Alkohol ausgezogen, wobei  $\beta,\gamma$ -pentensaures Barium ungelöst zurückbleibt. Man verdampft den alkoholischen Auszug, zerlegt den Rückstand durch Natriumsulfat und kocht das Natriumsalz mehrfach je 5 Minuten lang mit Schwefelsäure (1 Tl. Schwefelsäure (D: 1,84) + 1 Tl. Wasser); hierbei geht der noch vorhandene Anteil an  $\beta,\gamma$ -Pentensäure in Valerolacton über. Man versetzt dann mit Sodalösung bis zur bleibenden alkalischen Reaktion, entfernt durch Schütteln mit Äther das Valerolacton und destilliert die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung im Dampfstrom (FITTIG, SPENCER, A. 283, 69). Durch Einw. von Chinolin auf  $\alpha$ -Brom-valeriansäureester, neben  $\beta,\gamma$ -Pentensäureester; das Gemisch wird mit Natronlauge verseift und mit Schwefelsäure behandelt, wodurch die  $\beta,\gamma$ -Säure in Valerolacton übergeführt wird (RUPE, RONUS, Lotz, B. 35, 4267). — Stechend riechende Flüssigkeit. Erstarrt bei 0° zu Blättchen. F: 7–9° (RU., RO., L.), 9,5–10,5° (FI., MA.).  $K_p$ : 195–197° (C., LE S.), 200–201° (korr.) (FI., MA.);  $K_{p_{13,5}}$ : 100–102° (korr.) (RU., RO., L.).  $D^0$ : 1,0074;  $D^{15}$ : 0,9921;  $D^{50}$ : 0,9550 (ME., P.). Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur (FI., MA.). 1 Tl. löst sich bei 20° in 15,89 Tln. Wasser (ME., P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,48 \times 10^{-6}$  (FICHTER, PFISTER, A. 334, 205). Affinitätsmessungen: FICHTER, MÜLLER, A. 348, 257. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure entstehen Propionsäure und Oxalsäure (VIEFHAUS). Bei der Einw. von  $N_2O_4$  auf die freie Säure oder ihren Äthylester in Petroläther entstehen Gemische von Additionsprodukten, die sich leicht in Oxalsäure und Propionsäure zersetzen (JEGOROW, ZH. 35, 970; C. 1904 I, 259). Zur Esterifizierungsgeschwindigkeit vgl.: SUDBOROUGH, THOMAS, Soc. 91, 1035; S., GITTINS, Soc. 95, 315. —  $AgC_5H_7O_2$ . Krystalle (aus Wasser) (FI., MA., A. 283, 89). —  $Ca(C_5H_7O_2)_2$ . Krystallisiert mit 3 und mit 4  $H_2O$  (FI., SP., A. 283, 72; FI., MA., A. 283, 88). —  $Ba(C_5H_7O_2)_2$ . Krystallisiert nur bei niedriger Temperatur gut mit 2–4 Mol. Wasser. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (FI., SP., A. 283, 71; FI., MA., A. 283, 86). —  $Cd(C_5H_7O_2)_2 + H_2O$ . Tafeln (ME., P., G. 23 II, 214).

Nitril  $C_5H_7N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CN$ . B. Aus dem Pentanol-(2)-nitril-(1) durch Destillieren über Phosphorpentoxyd (HENRY, C. 1899 I, 194). — Farblose Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.  $D^{24}$ : 0,8239.  $K_{p_{765}}$ : 140°.

**3. Penten-(2)-säure-(5),  $\beta$ -Butylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta,\gamma$ -Pentensäure,  $\beta$ -Äthyliden-propionsäure**  $C_5H_8O_2 = CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Neben  $\alpha,\beta$ -Pentensäure bei 60–70-stündigem Erhitzen von 100 g Malonsäure, 100 g Propionaldehyd und 50 g Eisessig unter 680 mm Überdruck auf 50° und dann über 80° auf dem Wasserbade (FITTIG, MACKENZIE, A. 283, 83, 96; vgl. KOMNENOS, A. 218, 166). In geringer Menge bei der trocknen Destillation von  $\beta$ -Oxy-valeriansäure (FITTIG, SPENCER, A. 283, 79). In geringer Menge beim Kochen von  $\beta$ -oxy-valeriansaurem Natrium mit 10%iger Natronlauge (FITTIG, SPENCER,

A. 283, 77). Beim Erhitzen von Methylparaconsäure auf 210–220°, neben anderen Produkten (FITTIG, FRÄNKEL, A. 255, 27; FITTIG, SPENZER, A. 283, 66). Aus der bei 127° schmelzenden Pentachlorpentadiensäure (S. 482) durch Einw. von Natriumamalgam in natronalkalischer Lösung (ZINCKE, KÜSTER, B. 22, 494) oder in schwach schwefelsaurer Lösung neben geringen Mengen einer Carbonsäure  $C_5H_8O_2$  (Z., K., B. 26, 2107, 2114, 2116; Z., B. 27, 3365, 3366; 28, 1644). Aus der bei 98° schmelzenden Pentachlorpentadiensäure (S. 482) bei der Einw. von Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung, neben einer Carbonsäure  $C_5H_8O_2$  (ZINCKE, KÜSTER, B. 26, 2110, 2114; Z., B. 27, 3364; 28, 1644). Man reduziert Vinylacrylsäure in wäBr. Lösung mit Natriumamalgam unter Eiskühlung und Einleiten von Kohlendioxyd (THIELE, JEHL, B. 35, 2320). — Flüssigkeit, die beim Abkühlen auf –15° nicht erstarrt. Kp: 193–194° (FITTIG, FRÄNKEL, A. 255, 28). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,35 \times 10^{-5}$  (FICHTER, PFISTER, A. 334, 206). Affinitätsmessungen: FICHTER, MÜLLER, A. 348, 257. — Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff  $\beta, \gamma$ -Dibrom- $n$ -valeriansäure (FITTIG, MACKENZIE, A. 283, 97). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht  $\gamma$ -Valerolacton (FITTIG, MACKENZIE, A. 283, 96). Liefert beim Kochen mit Natronlauge  $\alpha \beta$ -Pentensäure und  $\beta$ -Oxy-valeriansäure (FITTIG, SPENZER, A. 283, 69, 74). Zur Esterifizierungsgeschwindigkeit vgl.: SUDBOROUGH, THOMAS, Soc. 91, 1036; S., GITTINS, Soc. 95, 316. —  $AgC_5H_7O_2$ . Blättchen (aus Wasser) (FITTIG, FRÄNKEL, A. 255, 30). —  $Ca(C_5H_7O_2)_2 + H_2O$ . Blättchen. Löslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol (FIT., FR., A. 255, 29). —  $Ba(C_5H_7O_2)_2$ . Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. In heißem Wasser sehr viel weniger löslich als in kaltem (FIT., FR., A. 255, 29). Unlöslich in Alkohol (FIT., MACKENZIE, A. 283, 83, 96).

**2-Chlor-penten-(2)-säure-(5)**  $C_5H_8O_2Cl = CH_3 \cdot CCl : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Äthylester entsteht beim Behandeln von 2,4-Dichlor-penten-(2)-säure-(5) in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure (PINNER, KLEIN, B. 11, 1498); man verseift den Ester mit Kalilauge. — Krystalle. F: 103–104°. Schwer löslich in kaltem Benzol.

**Äthylester**  $C_5H_{10}O_2Cl = CH_3 \cdot CCl : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig (P., K., B. 11, 1499).

**2,4-Dichlor-penten-(2)-säure-(5)**  $C_5H_6O_2Cl_2 = CH_3 \cdot CCl : CH \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . B. Das Chlorid entsteht aus der Säure  $CH_3 \cdot CCl : CH \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 224) und 2 Mol.  $PCl_5$ ; man zerlegt das Chlorid durch Wasser (PINNER, KLEIN, B. 11, 1498). — Öl. Verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Brom. — Bariumsalz. Zähes Harz.

**3-Brom-penten-(2)-säure-(5)**  $C_5H_8O_2Br = CH_3 \cdot CH : CBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von Methylitaconsäuredibromid mit Wasser (FITTIG, SCHEEN, A. 331, 137). — Tafeln (aus Ligroin). F: 54°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform. — Liefert mit Natriumamalgam Penten-(2)-säure-(5).

**3,4,4-Tribrom-penten-(2)-säure-(5)**  $C_5H_6O_2Br_3 = CH_3 \cdot CH : CBr \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Äthylacetylen-carbonsäure:  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CO_2H + 2Br_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CBr_2 \cdot CBr_2 \cdot CO_2H = CH_3 \cdot CH : CHBr \cdot CBr_2 \cdot CO_2H + HBr$  (JOZITSCH, Jk. 29, 97; C. 1897 I, 1012). — Krystallinische Masse (aus Ligroin). F: 124°.

#### 4. Derivat einer *Pentensäure* $C_5H_8O_2$ von ungewisser Konstitution.

**Penten-(2)-nitril-(1) oder Penten-(2)-nitril-(5)**  $C_5H_7N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CN$  oder  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CN$  oder Gemisch der beiden. B. Man erhitzt die  $\alpha$ -Cyan-butylen- $\alpha$ -carbonsäure  $C_5H_7O_2N$  aus Cyanessigsäure und Propionaldehyd (Syst. No. 179) auf 100° (STRASSMANN, M. 18, 734). — Betäubend riechende Flüssigkeit. Kp: 147–150°. — Addiert Brom.

#### 5. Derivat einer *Pentensäure* $C_5H_8O_2$ von ungewisser Konstitution.

**Dibrom-pentensäure**  $C_5H_8O_2Br_2 = C_5H_5Br_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Eintropfen von Brom (in Chloroform) in die in Chloroform gelöste Säure  $C_5H_8O_2$  (s. Syst. No. 164), die bei der Reduktion der beiden Pentachlorpentadiensäuren von den Schmelzpunkten 98° und 127° mit Natriumamalgam entsteht (ZINCKE, B. 28, 1646). — Nadeln (aus Ligroin). F: 88–89°. Leicht löslich in Alkohol usw.

#### 6. 2-Methyl-buten-(1)-säure-(4) $C_5H_8O_2 = CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**3-Nitro-2-methyl-buten-(1)-säure-(4)-äthylester**, „ $\beta$ -Nitrodimethylacrylsäure-äthylester“  $C_5H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C(CH_3) \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. BOUVEAULT, WAHL, Bl. [3] 25, 814, 918. B. Man löst den „ $\alpha$ -Nitrodimethylacrylsäureäthylester“  $(CH_3)_2C :$

$C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (s. S. 434) in absolutem Alkohol, fügt alkoholische Kalilauge hinzu und zerlegt das auskrystallisierende Kaliumsalz durch verdünnte Salzsäure (B., W., *C. r.* 131, 687, 748; *Bl.* [3] 25, 802). — Farbloses Öl.  $Kp_{15}$ : 108°;  $Kp_{24}$ : 115–116°;  $Kp_{36}$ : 117–118°.  $D_4^{20}$ : 1,1279;  $D_4^{25}$ : 1,1070 (B., W., *Bl.* [3] 25, 803). — Löst sich in verdünnten Alkalien (B., W., *C. r.* 131, 689, 748). Beim Einleiten von Ammoniak in die absol.-ätherische Lösung des Esters scheidet sich das unbeständige Ammoniumsalz krystallinisch aus (B., W., *C. r.* 131, 748). Der Ester gibt in ätherischer Lösung bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam  $CH_3 \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot (NH \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (B., W., *Bl.* [3] 25, 917). —  $KC_5H_{10}O_4N$ . Farblose oder schwach gelbliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe, weniger in kaltem Alkohol. Die wäBr. Lösung gibt mit Metallsalzen gefärbte Niederschläge (B., W., *C. r.* 131, 688; *Bl.* [3] 25, 803).

**7. 2-Methylsäure-buten-(1),  $\alpha$ -Äthyl-äthylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl-acrylsäure**  $C_6H_8O_2 = CH_2 \cdot C(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben Durochinon und Angelicasäure beim Kochen von Methyl- $\alpha$ -dichlor-propyl-keton (Bd. I, S. 678) mit  $K_2CO_3$ -Lösung (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 51, 540; s. KONDAKOW, *Ж.* 23, 185; *B.* 24 Ref., 668; SSEMENOW, *Ж.* 25, 309). Beim Kochen einer mit geringem Sodaüberschuß versetzten Lösung von  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -äthyl-bernsteinsäure (SSEM., *Ж.* 31, 115; *C.* 1899 I, 1071). Der Äthylester entsteht neben anderen Produkten durch Einw. von  $P_2O_5$  auf  $\alpha$ -Äthyl-hydracrylsäureäthylester in Benzol; man versetzt mit Natronlauge unter Zugabe von etwas Alkohol auf dem Wasserbade (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 761). —  $F$ : -16°.  $Kp_{15}$ : 83° (BL., L.);  $Kp_{760}$ : 179,5–180,5°;  $D_4^{20}$ : 1,0106 (SSEM., *Ж.* 31, 115; *C.* 1899 I, 1071). — Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht  $\alpha$ -Äthyl-glycerinsäure neben Ameisensäure und Propionsäure (SSEM., *Ж.* 31, 115; *C.* 1899 I, 1071). Bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen Tiglinsäure (KON., *Ж.* 23, 185; *B.* 24 Ref., 668) und Methyläthylketon (BL., L., *C. r.* 140, 149; *Bl.* [3] 33, 818). Beim Kochen mit Anilin entstehen  $\beta$ -Anilino- $\alpha$ -äthyl-propionsäureanilid und  $\alpha$ -Äthyl-acrylsäureanilid (BL., L., *Bl.* [3] 33, 770). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entstehen 1-Phenyl-4-äthyl-pyrazolidon-(5) (BL., L., *Bl.* [3] 33, 771). —  $NH_4C_5H_7O_2$ . Krystallpulver (aus Alkohol + Äther) (BL., L., *Bl.* [3] 33, 763). —  $KC_5H_7O_2 + C_5H_8O_2$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem absolutem Alkohol (BL., L.). —  $AgC_5H_7O_2$ . Blättchen. In heißem Wasser löslich (SSEM., *Ж.* 31, 115; *C.* 1899 I, 1071). —  $Ca(C_5H_7O_2)_2 + 3H_2O$ . Nadeln. Verliert leicht das Krystallwasser (SSEM.). —  $Ba(C_5H_7O_2)_2$  (SSEM.).

**Äthylester**  $C_7H_{12}O_2 = CH_2 \cdot C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $Kp$ : 137° (BL., L., *Bl.* [3] 33, 761).

**Chlorid**  $C_5H_7OCl = CH_2 \cdot C(C_2H_5) \cdot COCl$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Äthyl-acrylsäure und Phosphor-trichlorid (BL., L., *Bl.* [3] 33, 764). — Leicht bewegliche Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 25°;  $Kp_{30}$ : 38,5°.

**Amid**  $C_5H_7ON = CH_2 \cdot C(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Äthyl-acrylsäurechlorid in ätherischer Lösung mit Ammoniak (BL., L., *Bl.* [3] 33, 764). — Krystalle (aus Benzol).  $F$ : 83,5°.

**8. 2-Methyl-buten-(2)-säuren-(1),  $\beta$ -Butylen- $\beta$ -carbonsäuren,  $\alpha$ -Äthyliden-propionsäuren,  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyl-acrylsäuren, Angelicasäure und Tiglinsäure**  $C_5H_8O_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot CO_2H \\ | \\ H \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$  (cis-Form) und  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot CO_2H \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot H \end{array}$  (trans-Form).

a) **Angelicasäure**  $C_5H_8O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ . Besitzt nach PFEIFFER (*Ph. Ch.* 48, 59) die cis-Konfiguration (s. auch SUDBOROUGH, DAVIES, *Soc.* 95, 976). — *V.* In der Wurzel von Angelica Archangelica L. (BUCHNER, *A.* 42, 226). In Form von Estern im Römisch-Kamillenöl (Öl aus den Blüten von *Anthemis nobilis*) (GERHARDT, *A.* 67, 237). — *B.* Entsteht neben Durochinon und  $\alpha$ -Äthyl-acrylsäure bei 12-stündigem Kochen von 20 g Methyl- $\alpha$ -dichlor-propyl-keton (Bd. I, S. 678) mit 2 Mol.-Gew.  $K_2CO_3$ -Lösung von 10% (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 51, 539). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-buttersäure, in einer Ausbeute von 17%, neben anderen Produkten (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] 11, 116; vgl. *C. r.* 142, 1088). Man zieht Sumbulwurzel mit siedendem Petroläther aus, destilliert von den erhaltenen Auszügen das Lösungsmittel ab und kocht den balsamartigen Rückstand mit alkoholischer Kalilauge; neben Angelicasäure erhält man Tiglinsäure (E. SCHMIDT, *Ar.* 224, 529). Beim Kochen von Laserpitin (Syst. No. 4865) mit alkoholischer Kalilauge (FELDMANN, *A.* 135, 236; vgl. auch KÜTZL, *J.* 1863, 1361). Beim Kochen von Cevadin mit alkoholischer Kalilauge, neben Cevin und Tiglinsäure (FREUND, SCHWARZ, *B.* 32, 801; vgl. dazu BOSETTI, *Ar.* 221, 87; AHRENS, *B.* 23, 2703). — *Darst.* Aus Angelicawurzel: MEYER, ZENNER, *A.* 55, 317. Aus Römisch-Kamillenöl: WISLICENUS, *A.* 272, 9. Man schüttelt 50 g Römisch-Kamillenöl mit einer Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd in 50 g Wasser und 60 g Methylalkohol, destilliert, sobald die Lösung homogen geworden ist, den Methylalkohol im Vakuum ab, verdünnt den

Rückstand mit Wasser, gießt das auf der wäbr. Lösung schwimmende Öl ab und schüttelt mit Äther aus. Man säuert hierauf die Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure an, nimmt die Säuren mit Äther auf, befreit die ätherische Lösung von dem Lösungsmittel und kühlt den Rückstand auf 0° ab, wodurch ein Teil der Angelicasäure auskristallisiert. Man destilliert den flüssig bleibenden Anteil im Vakuum und gewinnt durch Abkühlen der oberhalb 70° siedenden Fraktion weitere Mengen Angelicasäure. Aus dem hierbei verbleibenden Öl gewinnt man den Rest der Säure durch aufeinander folgendes Verestern, Fraktionieren und Verseifen (BLAISE, *Bl.* [3] 29, 328). — Trennung von Angelicasäure und Tiglinsäure durch Ausfrieren: BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 17, 2261; mit Hilfe der Calciumsalze: FITTIG, *A.* 283, 105.

Monokline (SCHIMPER, *J.* 1881, 722) Säulen und Nadeln. Riecht gewürzhaltig. F: 45–45,5°; Kp: 185° (korr.) (FITTIG, KOPP, *A.* 195, 84); Kp<sub>10</sub>: 87,5–89° (BLAISE, BAGARD, *A. ch.* [8] 11, 117). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9539. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,42755; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,43937 (EIJKMAN, *R.* 12, 161). In kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Molekulare Verbrennungswärme: 635,1 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 416). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 5,01 × 10<sup>-5</sup> (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 243).

Angelicasäure läßt sich leicht in Tiglinsäure überführen. Durch etwa 40-stündiges Kochen am Rückflußkühler wird sie vollständig zu Tiglinsäure umgelagert (FITTIG, KOPP, *A.* 195, 90). Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 300° erfolgt die Umlagerung in 2 Stunden, durch konz. Schwefelsäure schon bei 100° (DEMARÇAY, *B.* 9, 1933). Die Umwandlung tritt ferner beim Kochen mit 10%iger Natronlauge, schneller mit 20%iger Natronlauge ein, sie erfolgt auch beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° (FITTIG, *A.* 283, 107). Angelicasäure verändert sich nicht beim Aufbewahren (F., *A.* 259, 6; E. SCHMIDT, *Ar.* 229, 69). Sie wird in alkoholischer Lösung durch Chlorwasserstoff nicht in Tiglinsäure übergeführt (HORST, *Ch. Z.* 26, 334). Zerfällt beim Schmelzen mit Ätzkali in Essigsäure und Propionsäure (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 17, 2261). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung Kohlendioxyd und Acetaldehyd bezw. Essigsäure (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 17, 2261), sowie Oxalsäure, Glykolsäure, Citramalsäure, Glykolaldehyd (KONDAKOW, *JK.* 23, 194; *B.* 24 Ref., 668) und Anglicerinsäure C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (FITTIG, PENSCHUCK, *A.* 283, 114). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf 180–200° Methyläthyllessigsäure (ASCHER, *B.* 2, 685; E. SCHMIDT, *A.* 208, 250; s. auch JAFFÉ, *A.* 135, 299). Wird Angelicasäure in Schwefelkohlenstoff gelöst, im Dunkeln und bei niedriger Temperatur zu überschüssigem Brom gegeben, so entsteht nur Angelicasäuredibromid; aus überschüssiger Angelicasäure und Brom entsteht dagegen, besonders an der Sonne, hauptsächlich Tiglinsäuredibromid (WISLICENUS, *A.* 272, 50, 61; vgl. auch PADOA, *R. A. L.* [5] 18 II, 391). Angelicasäure wird, in Wasser oder Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Spuren Brom dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, innerhalb weniger Minuten fast quantitativ in Tiglinsäure umgelagert (WISLICENUS, *C.* 1897 II, 259). Gibt mit rauchender Bromwasserstoffsäure neben anderen Produkten die 3-Brom-2-methylbutansäure-(1), die auch aus Tiglinsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht (FITTIG, PAGENSTECHER, *A.* 195, 111; WISLICENUS, *A.* 313, 232). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Angelicasäure in Chloroformlösung entsteht Angelicasäurehydrojodid (S. 308) neben geringen Mengen Tiglinsäurehydrojodid (S. 308) (WISLICENUS, TALBOT, HENZE, *A.* 313, 233; vgl. E. SCHMIDT, *A.* 208, 254). Liefert mit unterchloriger Säure die α-Chlor-β-oxy-α-methyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 103° und die β-Chlor-α-oxy-α-methyl-buttersäure vom Schmelzpunkt 75° (MELIKOW, PETRENKO-KRITSCHENKO, *A.* 257, 117; vgl. MELIKOW, *J. pr.* [2] 61, 559). — Zur Veresterungsgeschwindigkeit vgl. SUDBOROUGH, DAVIES, *Soc.* 95, 976.

AgC<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>. Krystalle (FITTIG, KOPP, *A.* 195, 87). — Ca(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Blättchen (MEYER, ZENNER, *A.* 55, 325). 100 Tle. der bei 17,5° gesättigten wäbr. Lösung enthalten 23 Tle. wasserfreies Salz (FITTIG, KOPP, *A.* 195, 87). Die kalt gesättigte Lösung erstarrt bei 60–70° krystallinisch; beim Erkalten löst sich das ausgeschiedene Salz wieder vollständig (F., K., *A.* 195, 87). Ist in kaltem Wasser leichter löslich als das tiglin-säure Calcium. Fast unlöslich in Alkohol (FITTIG, *A.* 283, 105). — Ba(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 4½H<sub>2</sub>O. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser (F., K., *A.* 195, 87). — Pb(C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Krystalle (M., Z., *A.* 55, 324).

Äthylester C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·CH:C(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Aus Angelicasäure, Äthylalkohol und Schwefelsäure (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 17, 2261). In geringer Menge durch Einw. von Phosphorpentoxyd auf α,α-Dimethylhydracrylsäureäthylester HO·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H, neben Tiglinsäureäthylester und anderen Produkten (unter Umlagerung) (BLAISE, COURTOT, *C. r.* 141, 725; *Bl.* [3] 35, 589). — Flüssig. Kp: 141,5°; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9347 (BEIL., WIEG.).

Isobutylester C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·CH:C(CH<sub>3</sub>)·CO<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *V.* Im Römisch-Kamillenöl (FITTIG, KÖBIG, *A.* 195, 99; vgl. indessen BLAISE, *Bl.* [3] 29, 329). — Kp: 177–177,5°.

Isomylester  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . V. Im Römisch-Kamillenöle (FITTIG, KÖBIG, A. 195, 99). — Kp: 200–201°.

Anhydrid  $C_{10}H_{16}O_3 = [CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO]_2O$ . B. Bei der Einw. von Phosphor-oxychlorid auf angelicasaures Kalium (CHIOZZA, A. 86, 259). — Öl.

b) **Tiglinsäure**  $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . Besitzt nach PFEIFFER (Ph. Ch. 48, 59) die trans-Konfiguration (s. auch SUDBOROUGH, DAVIES, Soc. 95, 976). — V. An Glycerin gebunden im Crotonöl, neben flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren (Myristinsäure, Laurinsäure) (GEUTHER, FRÖLICH, Z. 1870, 549; BERENDES, SCHMIDT, A. 191, 94). Als Ester im Römisch-Kamillenöle (FITTIG, KOPP, A. 195, 85; FITTIG, KÖBIG, A. 195, 101; E. SCHMIDT, A. 208, 251; FITTIG, A. 259, 29; 283, 65; vgl.: WISLICENUS, PÜCKERT, A. 250, 243; W., A. 272, 8; BLAISE, Bl. [3] 29, 328). — B. Tiglinsäure entsteht leicht aus Angelicasäure (S. 428), so durch anhaltendes Kochen (DEMARÇAY, B. 9, 1933; FITTIG, KOPP, A. 195, 91), bei 2-stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 300° (DEM., B. 9, 1933), beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (DEM., B. 9, 1933), bei 20-stündigem Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° (FITTIG, A. 283, 108), bei 20-stündigem Kochen mit 20%iger wäßr. Natronlauge (FITTIG, A. 283, 107), sowie in Wasser oder Schwefelkohlenstoff durch Spuren von Brom im direkten Sonnenlicht (WISLICENUS, C. 1897 II, 259). Aus  $\alpha$ -Äthyl-acrylsäure durch längeres Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (KONDAKOW, ZH. 23, 178; B. 24 Ref., 668; SSEMENOW, ZH. 31, 115; C. 1899 I, 1071), neben Methyläthylketon (BLAISE, LUTTRINGER, C. r. 140, 149; Bl. [3] 33, 818). Bei der Oxydation von Tiglinaldehyd an der Luft (HERZIG, M. 3, 120). Aus Tiglinsäuredibromid bei der Einw. von Natrium-amalgam oder von Zink und verdünnter Schwefelsäure (E. SCHMIDT, A. 208, 253). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-buttersäure, neben anderen Produkten (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 116; vgl. C. r. 142, 1088). Bei 208-stündigem Erhitzen von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-buttersäure mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 115–130° (v. MILLER, A. 200, 284). Der Äthylester entsteht beim Erwärmen von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-buttersäure-äthylester mit Phosphorchlorid (FRANKLAND, DUPPA, A. 136, 9). Die Säure entsteht aus  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-buttersäure bei der Destillation (ROHRBECK, A. 188, 235) oder beim Erhitzen mit destillierter Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (RÜCKER, A. 201, 61). Man erhitzt äquimolekulare Mengen von Acetaldehyd, propionsaurem Natrium und Propionsäureanhydrid 30 Stunden auf 120–130° (KIETREBEK, M. 19, 735). Beim Kochen von Cevadin (Syst. No. 4780) mit alkoholischer Kalilauge, neben Cevin (WRIGHT, LUFF, Soc. 33, 347) und Angelicasäure (FREUND, SCHWARZ, B. 32, 801; vgl. indessen HORST, Ch. Z. 26, 334). Beim Kochen von Meteloidin (Syst. No. 4796) mit Barytwasser (PYMAN, REYNOLDS, Soc. 93, 2079). Man zieht Sumbulwurzel mit siedendem Petroläther aus, destilliert von den erhaltenen Auszügen das Lösungsmittel ab und kocht den balsamartigen Rückstand mit alkoholischer Kalilauge; neben Tiglinsäure erhält man Angelicasäure (E. SCHMIDT, Ar. 224, 529).

**Darst.** Aus Römisch-Kamillenöl: WISLICENUS, A. 272, 9. — Man bringt 150 g  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-buttersäure-äthylester allmählich zu 225 g Phosphorpentachlorid, zersetzt die Reaktionsmasse mit Wasser und verseift das aus Tiglinsäure und  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -methyl-buttersäureester bestehende Gemisch mit alkoholischer Kalilauge. Gleichzeitig entsteht eine sehr geringe Menge Angelicasäure (BLAISE, Bl. [3] 29, 330). — Trennung von Angelicasäure s. S. 429.

**Triklone** (HAUSHOFER, J. 1880, 810) Tafeln und Säulen. Besitzt einen gewürzähnlichen Geruch. F: 64,5°; Kp: 198,5° (korr.) (FITTIG, KOPP, A. 195, 84).  $D_4^{20}$ : 0,9641;  $n_D^{20}$ : 1,43297;  $n_D^{25}$ : 1,44536 (EIJKMAN, R. 12, 161). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem (E. SCHMIDT, BERENDES, A. 191, 109). Molekulare Verbrennungswärme: 626,6 Cal. (STOHMANN, Ph. Ch. 10, 416). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $0,957 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 242). — Bleibt beim Kochen mit 10%iger oder 20%iger Natronlauge unverändert; läßt sich nicht in Angelicasäure umlagern (FITTIG, A. 283, 108). Zerfällt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Essigsäure und Propionsäure unter Entwicklung von Wasserstoff (FRANKLAND, DUPPA, A. 136, 11). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung Kohlendioxyd, Acetaldehyd (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 17, 2262), Essigsäure (KONDAKOW, ZH. 23, 208) und Tiglicerinsäure  $C_8H_{10}O_4$  (FITTIG, PENSCHUCK, A. 283, 109). Mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht bei 160° im geschlossenen Rohr Methyl-äthyllessigsäure (E. SCHMIDT, BERENDES, A. 191, 117). Natriumamalgam ist auf die alkoholische Lösung ohne Wirkung (E. SCHM., BER., A. 191, 115). Tiglinsäure gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff Tiglinsäuredibromid (FITTIG, PAGENSTECHER, A. 195, 122; WISLICENUS, PÜCKERT, A. 250, 244). Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure das Tiglinsäurehydrobromid  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (FRT., PAC., A. 195, 109; WISLICENUS, A. 313, 232). Verbindet sich mit rauchender Jodwasserstoffsäure zu Tiglinsäurehydrojodid  $CH_3 \cdot CHI \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (E. SCHMIDT, BERENDES, A. 191, 115; E. SCHM., A. 208, 254;

WISLICENUS, A. 313, 232). Liefert mit unterchloriger Säure die  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -methyl-buttersäure vom Schmelzpunkt  $75^\circ$  und die  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -methyl-buttersäure vom Schmelzpunkt  $111,5^\circ$  (MELIKOW, A. 234, 225; vgl. MELIKOW, J. pr. [2] 61, 559). Zur Veresterungsgeschwindigkeit vgl. SUDBOROUGH, DAVIES, Soc. 95, 976. Addiert bei Gegenwart von Aluminiumchlorid 1 Mol. Benzol unter Bildung von  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\beta$ -phenyl-propionsäure (EIJKMAN, C. 1908 II, 1100).

$\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ . Nadeln (FITTIG, KOPF, A. 195, 90). —  $\text{AgC}_5\text{H}_7\text{O}_2$ . Krystalle (aus Wasser). In Wasser weniger löslich als angelicasaures Silber (F., K., A. 195, 89). — Doppelsalz aus tiglin-säurem Silber und isovaleriansäurem Silber  $\text{AgC}_5\text{H}_7\text{O}_2 + \text{AgC}_6\text{H}_9\text{O}_2$  (E. SCHMIDT, BERENDES, A. 191, 104). —  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Blätter. 100 Tle. der wäßr., bei  $17^\circ$  gesättigten Lösung enthalten 6,05 Tle. wasserfreies Salz (F., K., A. 195, 88). Ist in heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem und in letzterem viel weniger löslich als das angelicasaure Calcium; ziemlich löslich in Alkohol (FITTIG, A. 283, 105). — Doppelsalz aus tiglin-säurem Calcium und isovaleriansäurem Calcium  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + \text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (E. SCHM., BER., A. 191, 104). —  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. 100 Tle. der wäßr. bei  $16^\circ$  gesättigten Lösung enthalten 15,6 Tle. wasserfreies Salz (F., K., A. 195, 89). Ist in Wasser weniger löslich als das angelicasaure Barium (F., K.).

Äthylester  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Siehe auch bei Tiglinsäure. Durch Einw. von Phosphorpentoxyd auf  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-hydracrylsäureäthylester  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (unter Umlagerung) in Benzol, neben etwas Angelicasäureester und anderen Produkten (BLAISE, COURTOT, C. r. 141, 725; Bl. [3] 35, 589). — Kp:  $156^\circ$  (korr.);  $D^{21}_4$ : 0,926 (FRÖLICH, GEUTHER, Z. 1870, 551). Kp:  $152^\circ$  (korr.);  $D^0$ : 0,9425 (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 17, 2262). — Einw. von Salpetersäure: WAHL, C. r. 132, 694; Bl. [3] 25, 805.

Isocamylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . V. Im Römisch-Kamillenöle (FITTIG, KÖBIG, A. 195, 100; vgl. indessen BLAISE, Bl. [3] 29, 328). — Kp:  $204-205^\circ$ .

Chlorid  $\text{C}_5\text{H}_7\text{OCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{COCl}$ . B. Aus Tiglinsäure und  $\text{PCl}_3$  (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 120). —  $\text{Kp}_{12}$ :  $45^\circ$ .

c) 2-Methyl-buten-(2)-säure-(1)-Derivate, deren sterische Konfiguration ungewiß ist.

2-Methyl-buten-(2)-nitril-(1),  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-acrylsäurenitril  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ . B. Aus dem  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-buttersäurenitril durch Wasserentziehung mit Phosphorpentoxyd oder Phosphorpentachlorid (HENRY, C. 1899 I, 194). — Farblose bewegliche Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{767}$ :  $124-125^\circ$ .  $D^{24}_4$ : 0,8143. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

3-Chlor-2-methyl-buten-(2)-säure-(1) vom Schmelzpunkt  $73^\circ$   $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln von Methylacetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  mit Phosphorpentachlorid und Zerlegen des gebildeten Chlorids durch Wasser (RÜCKER, A. 201, 56; DEMARÇAY, C. r. 84, 1088; B. 10, 1177; KOLL, A. 249, 303). Beim Erwärmen von  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäure mit alkoholischer Kalilauge (OTTO, BECKURTS, B. 18, 853). Das Silbersalz entsteht beim Erwärmen des  $\alpha,\alpha'$ -dichlor- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäuren Silbers mit Wasser (O., B., B. 18, 853). Beim Erhitzen von  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäure mit Wasser auf  $120-130^\circ$ , neben Methyläthylketon (OTTO, HOLST, J. pr. [4] 41, 475; vgl. OTTO, B. 27, 948). — Große monokline (BRUGNATELLI, B. 27, 1352) Tafeln oder Prismen. F:  $73^\circ$  (OTTO, HOLST). Kp:  $209-210^\circ$  (D.). Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig (R.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (O., B.). — Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen (R.). Liefert mit Kalilauge (von  $57^\circ$ ) bei  $140-160^\circ$   $\text{CO}_2$  und Methyläthylketon (FRIEDRICH, A. 219, 359). Verdünnte Kalilauge wirkt nicht ein (FR., A. 219, 360). Mit Natriumalkoholat entsteht  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (FR., A. 219, 357). —  $\text{NaC}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ . Krystallmasse. Sehr zerfließlich (R., A. 201, 58). —  $\text{AgC}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ . Weißer Niederschlag (R., A. 201, 58). —  $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl})_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  oder 2  $\text{H}_2\text{O}$ . Undeutliche Krystalle. Äußerst löslich in Wasser, leicht in Alkohol (FR., A. 219, 357). —  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl})_2$ . Undeutlich krystallinisch. Sehr hygroskopisch (R., A. 201, 58). —  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl})_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Dünne Blättchen. Leicht löslich in Alkohol (FR., A. 219, 357). Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert (O., B., B. 18, 858).

Methylester  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus der Säure und mit HCl gesättigtem Methylalkohol bei  $40-50^\circ$  (KOLL, A. 249, 307). — Flüssig. Kp:  $158,5^\circ$  (korr.).  $D^{15}_4$ : 1,131.

Äthylester  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Flüssig. Kp:  $171-172^\circ$  (KOLL, A. 249, 308),  $173-175^\circ$  (RÜCKER, A. 201, 59),  $178-180^\circ$  (DEMARÇAY, B. 10, 1177). — Wird

von konz. wäbr. Kalilauge bei 160° unter Bildung von Methyläthylketon und Alkohol gespalten (K., A. 249, 309). Feuchtes Silberoxyd ist bei 180° ohne Einw. (K., A. 249, 310).

Propylester  $C_5H_{10}O_2Cl = CH_3 \cdot CCl : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Kp: 189–190° (KOLL, A. 249, 308).

Isobutylester  $C_5H_{10}O_2Cl = CH_3 \cdot CCl : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp: 201–202° (KOLL).

Amid  $C_5H_9ONCl = CH_3 \cdot CCl : C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Erhitzen einer Lösung von  $\alpha, \alpha'$ -dichlor- $\alpha, \alpha'$ -dimethylsuccinamidsaurem Ammonium in 50%igem Alkohol (OTTO, HOLST, J. pr. [2] 41, 471). — Prismen. F: 108°.

3-Chlor-2-methyl-buten-(2)-säure-(1) vom Schmelzpunkt 55°  $C_5H_7O_2Cl = CH_3 \cdot CCl : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben Methyläthylketon und der 3-Chlor-2-methyl-buten-(2)-säure-(1) vom Schmelzpunkt 73° beim Erhitzen einer wäbr. Lösung von  $\alpha, \alpha'$ -dichlor- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl-bernsteinsaurem Natrium; man trennt die beiden Säuren durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser (OTTO, HOLST, J. pr. [2] 41, 475). — Große Nadeln. F: 55°. In Wasser schwerer löslich als das hochschmelzende Isomere.

3-Brom-2-methyl-buten-(2)-säure-(1) vom Schmelzpunkt 94–95°, „ $\beta$ -Brom-angelicasäure“  $C_5H_7O_2Br = CH_3 \cdot CBr : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . Besitzt nach PFEIFFER (Ph. Ch. 48,

60) die Konfiguration  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot CO_2H \\ | \\ Br \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ . — B. Aus Tiglinsäuredibromid und überschüssiger 25%iger alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur und schließlich bei 50° bis 60° (WISLICENUS, HENZE, A. 313, 247). — Nadeln (aus Petroläther). F: 94–95°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Petroläther. — Das Kaliumsalz liefert beim Erwärmen in wäbr. Lösung schon unterhalb 100° unter Kohlensäureabspaltung Dimethylacetylen.

3-Brom-2-methyl-buten-(2)-säure-(1) vom Schmelzpunkt 100–101°, „ $\beta$ -Brom-tiglinsäure“  $C_5H_7O_2Br = CH_3 \cdot CBr : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . Besitzt nach PFEIFFER (Ph. Ch. 48,

60) die Konfiguration  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot CO_2H \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot Br \end{array}$ . — B. Aus Angelicasäuredibromid und überschüssiger 25%iger alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur und schließlich bei 50–60° (WISLICENUS, HENZE, A. 313, 248). — Prismen (aus Petroläther). F: 100–101°. Löst sich in Wasser leichter, in Petroläther bedeutend schwerer als die isomere, bei 94–95° schmelzende Säure. — Beim Erwärmen wäbr. Lösungen der Alkalisalze auf 100° tritt keine Zersetzung ein.

9. 2-Methyl-buten-(2)-säure-(4),  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -propylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta, \beta$ -Dimethyl-acrylsäure  $C_5H_8O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot CO_2H$ . B. Man setzt  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure mit wäbr. Ammoniak um, zerlegt die erhaltenen Ammoniumsalze mit Baryt, verjagt das Ammoniak durch Kochen, fällt das Barium durch Schwefelsäure aus und destilliert die erhaltene Säure (DUVILLIER, Bl. [3] 5, 848). Beim Kochen von  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge (PERKIN, Soc. 69, 1470). Der Äthylester entsteht neben  $\alpha$ -Äthoxy-isovaleriansäureäthylester bei der Einw. von Natriumalkoholat auf  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäureäthylester in absolutem Alkohol (DUVILLIER, A. ch. [5] 19, 428). Der Äthylester entsteht ferner aus  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäureäthylester beim Kochen mit Diäthylanilin (WEINIG, A. 280, 253) oder beim Erhitzen mit Chinolin auf 170–175° und dann auf 185–190° (PERKIN, Soc. 69, 1471) oder beim Eintropfen in Chinolin, das auf 225° erhitzt wird (RUPE, A. 369, 338).  $\beta, \beta$ -Dimethyl-acrylsäure bildet sich beim Kochen von  $\alpha$ -Jod-isovaleriansäure mit konz. wäbr. Natronlauge (SERNOW, Jk. 32, 811; C. 1901 I, 665). Bei der Destillation von  $\beta$ -Oxy-isovaleriansäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 Tl.  $H_2SO_4$ , 20 Tle. Wasser) (v. MILLER, A. 200, 261; vgl. NEUBAUER, A. 106, 63). Der Äthylester entsteht beim Behandeln von  $\beta$ -Oxy-isovaleriansäureäthylester mit Phosphortrichlorid (SEMLJANIZIN, SAIZEW, A. 197, 73) oder beim Erhitzen von  $\beta$ -Oxy-isovaleriansäureäthylester mit Kaliumdisulfat auf 140–145° (FRIEDMANN, B. Ph. P. 11, 374).  $\beta, \beta$ -Dimethyl-acrylsäure entsteht neben anderen Säuren beim Behandeln von Jodoform mit Natriumisobutylat (GORBOW, KESSLER, B. 17 Ref., 67; Jk. 19, 431; B. 20 Ref., 777). Bei 3-tägigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Malonsäure mit 4 Mol.-Gew. Aceton und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (MASSET, B. 27, 1225). Beim Erhitzen von 1 Tl. Aceton, 2 Tln. Malonsäure und  $1/10$ – $1/20$  Tl. malonsaurem Ammonium auf dem Wasserbade (KNÖVENAGEL, D. R. P. 162281; C. 1905 II, 726). Durch Einw. von Aluminiumchlorid auf  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von Chloroform (DESFONTAINES, C. r. 134, 295). Neben Essigsäure beim Kochen von Isopropylidenacetessigsäureäthylester mit konz. Barytwasser (PAULY, B. 30, 484). Durch Oxydation von Mesityloxyd mit unterbromiger Säure (KOHN, M. 24, 770). — Darst. Man sättigt eine Lösung von 260 g Natriumhydroxyd in 1 Liter Wasser in der Kälte mit Chlor, das man aus 680 cem konz. Salzsäure und 150 g Kaliumpermanganat entwickelt, gibt 75 g

Mesityloxyd hinzu und schüttelt  $\frac{1}{2}$  Stunde. Das Gemisch erwärmt sich stark. Sobald es wieder erkaltet ist, entfernt man den Hypochlorit-Überschuß durch Hinzufügen von etwas Natriumdisulfid, dekantiert von dem Chloroform und säuert mit Schwefelsäure an (BARBIER, LÉSER, *Bl.* [3] 33, 815).

Monokline (HAUSHOFER, *A.* 200, 263; *Z. Kr.* 4, 570) Prismen (aus Wasser). *F.*: 69,5° bis 70° (v. MILLER, *A.* 200, 264). *Kp.*: 194–195° (GORBOW, KESSLER, *Jk.* 19, 433; *B.* 20 Ref., 777); *Kp.*<sub>40</sub>: 114° (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* 75, 164). Sublimiert in Nadeln (v. MILLER, *A.* 200, 264; WEINIG, *A.* 280, 255). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (v. M.). — Zerfällt beim Erhitzen auf ca. 205° teilweise in CO<sub>2</sub> und Isobutylen (Go., KE.). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und dann mit Chromsäuregemisch Aceton (CR., LE S.). Gibt mit Brom in Äther oder in Schwefelkohlenstoff im Dunkeln  $\alpha,\beta$ -Dibromisovaleriansäure (USTINOW, *J. pr.* [2] 34, 483; MASSOT, *B.* 27, 1226). Mit Bromwasserstoff entsteht  $\beta$ -Bromisovaleriansäure (AUWERS, *B.* 28, 1133). Beim Erhitzen mit Calciumchlorid-Ammoniak auf 230° entsteht  $\alpha,\alpha',\gamma$ -Trimethyl-pyridin (FICHTER, LABHARDT, *B.* 42, 4714). Veresterungsgeschwindigkeit: SUDBOROUGH, DAVIES, *Soc.* 95, 976. Addiert bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Benzol unter Bildung von Isopropylphenyllessigsäure (EIJEMAN, *C.* 1908 II, 1100).

NaC<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (USTINOW, *J. pr.* [2] 34, 479). — Cu(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Grüne Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser (U., *J. pr.* [2] 34, 481). — AgC<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>. Krystalle (U.). — Ca(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (U., *J. pr.* [2] 34, 480). — Ca(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O. Krystalle (GORBOW, KESSLER, *Jk.* 19, 482; WEINIG, *A.* 280, 256). Wird bei 130–140° wasserfrei. Zersetzt sich bei 155°. Leicht löslich in Alkohol (WEI.). — Ba(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Nadeln (v. MILLER, *A.* 200, 264). — Zn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O. Nadeln. 100 Tle. der wäßrigen, bei 12° gesättigten Lösung enthalten 0,5805 Tle. wasserfreies Salz (U.). — Cd(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Glänzende Blättchen. *F.*: 165° (Zers.) (WEI.). — Pb(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (U.).

Methylester C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Isopropylidenacetessigsäure-äthylester und Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung (in Gegenwart von Methyljodid) (MERLING, WELDE, *A.* 366, 135, 138). — *Kp.*: 135–138°.

Äthylester C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Siehe auch bei der Säure. Neben Essigester aus Isopropylidenacetessigsäureäthylester und Natriumäthylat in äthylalkoholischer Lösung (bei Gegenwart von Äthyljodid) (MERLING, WELDE, *A.* 366, 136). Aus  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäure, absolutem Alkohol und konz. Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* 69, 1471). — *Kp.*: 154–155° (PERKIN, *Soc.* 69, 1471). *Kp.*: 151°; *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,922 (WEINIG, *A.* 280, 254). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin (WEI., *A.* 280, 254). — Geht durch Hydrierung bei 180° in Gegenwart von Nickel, das bei 280° durch Reduktion von Nickeloxyd gewonnen wird, glatt in Isovaleriansäureäthylester über (DARZENS, *C. r.* 144, 329). Liefert bei der Reduktion durch Natrium und absoluten Alkohol Isopropyläthylalkohol (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 1207). Beim Behandeln mit Kalium- oder Natriummalonsäureester entsteht Dimethylpropantricarbonsäureester (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>·CH·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (AUWERS, *B.* 28, 1130; PERKIN, *Soc.* 69, 1472). Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid 2,4-Dimethyl-penten-(2)-ol-(4) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·C(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2,4-Dimethyl-pentadien-(1,3) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub> und eine geringe Menge eines Ketons [2,2-Dimethyl-pentanon-(4) (?)], dessen Semicarbazon bei 123–124° schmilzt (BLAISE, COURTOT, *C. r.* 140, 372; COU., *Bl.* [3] 35, 984).

Chlorid C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>OCl = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·COCl. Liefert bei der Einw. auf Äthylzinkjodid 2-Methyl-hexen-(2)-on-(4) (BLAISE, MAIRE, *C. r.* 145, 74; *A. ch.* [8] 15, 571).

Nitril C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CH·CN. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentoxyd auf  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäurenitril (HENRY, *C.* 1898 II, 662). Man behandelt  $\beta$ -Oxyisovaleriansäurenitril mit Phosphorpentachlorid und destilliert das Reaktionsprodukt bei 40 mm Druck (LEMAIRE, *C.* 1909 I, 1982; *R.* 29, 64). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. *Kp.*<sub>760</sub>: 140° bis 142°. *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,8292. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (H.).

3-Chlor-2-methyl-buten-(2)-säure-(4),  $\alpha$ -Chlor- $\beta,\beta$ -dimethyl-acrylsäure C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C:CCl·CO<sub>2</sub>H. *B.* Bei 2–3 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade von 15 g  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxyisovaleriansäure mit 30 ccm konz. Schwefelsäure; man gießt das rasch abgekühlte Produkt in 100 ccm eiskaltes Wasser (PRENTICE, *A.* 292, 279). — Nadelchen (aus heißem Wasser). *F.*: 85–86°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Die Salze sind beständig. — AgC<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl. Lange Nadeln. — Mg(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> + 3 $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ca(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O. Große Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Sr(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O. Perlmutterglänzende Nadelchen oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pb(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Niederschlag, aus Nadelchen bestehend.

**3-Brom-2-methyl-buten-(2)-säure-(4),  $\alpha$ -Brom- $\beta$ , $\beta$ -dimethyl-acrylsäure**  $C_6H_9O_2Br$  =  $(CH_3)_2C:CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Stehen von  $\alpha$ , $\beta$ -dibrom-isovaleriansäurem Kalium mit 1 Mol.-Gew. 10%iger Kalilauge (MASSOT, *B.* 27, 1227). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 87,5° bis 88,5°. — Verbindet sich mit HBr zu  $\alpha$ , $\beta$ -Dibrom-isovaleriansäure.

**3-Nitro-2-methyl-buten-(2)-säure-(4)-äthylester,  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ , $\beta$ -dimethyl-acrylsäure-äthylester, „ $\alpha$ -Nitrodimethylacrylsäureäthylester“**  $C_7H_{11}O_4N$  =  $(CH_3)_2C:C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-acrylsäureäthylester mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 131, 687, 748; *Bl.* [3] 25, 801). — Hellgelbes, stechend riechendes Öl.  $Kp_{24}$ : 120–122°;  $Kp$ : 220°.  $D_4^{20}$ : 1,1384. Schwer löslich in Alkalien. Löst sich in alkoholischer Kalilauge unter Bildung des Kaliumsalzes des isomeren „ $\beta$ -Nitrodimethylacrylsäureäthylesters“ (s. S. 427) (*B.*, *W.*, *C. r.* 131, 687, 748; *Bl.* [3] 25, 802). Bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam entsteht in ätherischer Lösung der  $\alpha$ -Amino- $\beta$ , $\beta$ -dimethylacrylsäureäthylester (*B.*, *W.*, *C. r.* 131, 1212; *Bl.* [3] 25, 913). Stärker wirkende Reduktionsmittel spalten die Nitrogruppe ab (*B.*, *W.*, *C. r.* 131, 1211; *Bl.* [3] 25, 910). Wird beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung in Aceton und das Ammoniumsalz des Nitroessigsäureäthylesters gespalten (*B.*, *W.*, *Bl.* [3] 25, 810). Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge auf 50°  $\alpha$ -Nitro-isobutylen (*B.*, *W.*, *Bl.* [3] 29, 517), das daher auch bei der Einw. von Natrium auf die Lösung des Esters in feuchtem Äther entsteht (*B.*, *W.*, *C. r.* 131, 1211; *Bl.* [3] 25, 910).

#### 4. Carbonsäuren $C_6H_{10}O_2$ .

**1. Hexen-(1)-säure-(6),  $\delta$ -Amylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\delta$ , $\epsilon$ -Hexensäure,  $\beta$ -Allyl-propionsäure**  $C_6H_{10}O_2$  =  $CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Destillation von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-adipinsäure, neben Hexen-(2)-säure-(6) und einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure  $C_7H_{10}O_4$  (FICHTER, LANGGUTH, *B.* 30, 2051; *A.* 313, 376). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf  $\epsilon$ -Amino-capronsäure neben etwas Hexen-(2)-säure-(6) (WALLACH, *A.* 312, 189; 343, 48). Aus dem entsprechenden Aldehyd, der bei der Belichtung von Cyclohexanon in Wasser entsteht, durch Überführung in die Hydroxamsäure  $CH_2:CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  (mittels Benzolsulfonylhydroxylamins) und Zerlegung der Hydroxamsäure mit Schwefelsäure (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 171, 181; *B.* 41, 1073). Der Äthylester entsteht bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des Pimelinsäuremonoäthylesters in Wasser neben dem Dodecandisäure-diäthylester; man trennt die Ester durch fraktionierte Destillation und verseift dann mit alkoholischer Kalilauge (WALKER, LUMSDEN, *Soc.* 79, 1200). — Flüssigkeit. Erstarrt nicht im Kältegemisch (*F.*, *LA.*, *A.* 313, 378).  $Kp$ : 203° (korr.) (*F.*, *LA.*, *A.* 313, 378; *F.*, PRISTER, *B.* 37, 1999).  $D^{19,2}$ : 0,9639.  $n_D^{20}$ : 1,4375 (*F.*, *PF.*, *B.* 37, 1999). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,91 \times 10^{-5}$  (*F.*, *PF.*, *A.* 334, 208). — Addiert leicht HBr; beim Kochen des so erhaltenen Hydrobromids entsteht  $\delta$ -Caprolacton (*F.*, *LA.*, *B.* 30, 2052; *A.* 313, 379). —  $AgC_6H_9O_2$ . Amorph (*F.*, *LA.*, *B.* 30, 2052; *A.* 313, 379). —  $Ca(C_6H_9O_2)_2 \cdot H_2O$ . Krystallinisch (*F.*, *LA.*). —  $Ba(C_6H_9O_2)_2$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (*F.*, *LA.*). —  $Cd(C_6H_9O_2)_2$ . Amorph (*F.*, *LA.*).

**2. Hexen-(2)-säure-(1),  $\alpha$ -Amylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ , $\beta$ -Hexensäure,  $\beta$ -Propyl-acrylsäure**  $C_6H_{10}O_2$  =  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben  $\beta$ -Oxy-capronsäure bei 20–50-stündigem Kochen von Hexen-(3)-säure-(1) mit 20%iger Natronlauge (FITTIG, BAKER, *A.* 283, 117). Der Äthylester entsteht neben wenig Hexen-(3)-säure-(1)-äthylester aus  $\alpha$ -Brom-capronsäureäthylester beim Erhitzen mit Chinolin auf 185° (FICHTER, PRISTER, *B.* 37, 1998) oder beim Kochen mit Diäthylanilin (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 828); man verseift den Ester mit Natronlauge. — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 32,7–33,1° (*FR.*, *BA.*).  $Kp$ : 216–217° (korr.) (*FR.*, *BA.*). Wenig löslich in Wasser (*FR.*, *BA.*). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,89 \times 10^{-5}$  (*FICH.*, *PF.*, *A.* 334, 207). — Mit Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht  $\alpha$ , $\beta$ -Dibrom-capronsäure (*FR.*, *BA.*). Liefert beim Stehen mit HBr  $\beta$ -Brom-capronsäure (*FR.*, *BA.*). Bleibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure (gleiche Volume konz. Schwefelsäure und Wasser) unverändert (vgl. *FR.*, *A.* 283, 51). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht  $\beta$ -Oxy-capronsäure (*FR.*, *BA.*). —  $AgC_6H_9O_2$ : Nadeln (aus Wasser) (*FR.*, *BA.*). —  $Ca(C_6H_9O_2)_2 \cdot 3H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol (*FR.*, *BA.*). —  $Ba(C_6H_9O_2)_2 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in Alkohol (*FR.*, *BA.*). —  $Zn(C_6H_9O_2)_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ . Seideglänzende Nadeln (*FR.*, *BA.*). —  $Cd(C_6H_9O_2)_2 \cdot 2H_2O$ . Seideglänzende Nadeln (*FR.*, *BA.*, *A.* 283, 120).

**Äthylester**  $C_6H_{14}O_2$  =  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-capronsäureäthylester mit Diäthylanilin (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 828). —  $Kp$ : 174–175°.

**4.4.5-Trichlor-hexen-(2)-säure-(1)**  $C_6H_3O_2Cl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Schütteln des Natriumsalzes der 4.4.5-Trichlor-hexanol-(3)-säure-(1) mit Essigsäureanhydrid (RIEDEL, STRAUBE, A. 367, 46). — Nadeln (aus Petroläther). Blättchen (aus Wasser). *F*: 78°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trichlor-buttersäure. Bei der Reduktion der Lösung in stark verdünnter Natronlauge mit Natriumamalgam entsteht *n*-Capronsäure. Liefert in wäbr.-alkoholischer Lösung mit Zinkstaub  $\gamma$ -Chlor-sorbinsäure  $CH_3 \cdot CH \cdot CCl \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$ . Zersetzt sich bei der Einw. von Alkalien und Alkalicarbonaten.

**Methylester**  $C_7H_9O_2Cl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid mit Methylalkohol (RIEDEL, STRAUBE, A. 367, 48). — Öl. *Kp*<sub>9</sub>: 122°.

**Äthylester**  $C_8H_{11}O_2Cl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Öl. *Kp*<sub>11</sub>: 129° (RIEDEL, STRAUBE, A. 367, 49).

**Chlorid**  $C_6H_5OCl_4 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH \cdot CH \cdot COCl$ . *B.* Aus der 4.4.5-Trichlor-hexanol-(3)-säure-(1) beim Verreiben mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid (RIEDEL, STRAUBE, A. 367, 47). — Flüssig. *Kp*<sub>10</sub>: 109°. Färbt sich allmählich tiefindigoblauf.

**Amid**  $C_6H_9ONCl_3 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem entsprechenden Chlorid mit konz. wäbr. Ammoniak bei 0° (RIEDEL, STRAUBE, A. 367, 48). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). *F*: 90°.

**3. Hexen-(2)-säure-(6).  $\gamma$ -Amylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma,\delta$ -Hexensäure,  $\gamma$ -Äthyliden-buttersäure**  $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben einer Säure  $C_6H_{10}O_4$  bei der Destillation von  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure; man destilliert das Produkt mit Wasser, wobei nur Hexen-(2)-säure-(6) übergeht (FICHTER, B. 29, 2370). Bei der Destillation von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-adipinsäure, neben Hexen-(1)-säure-(6) und einer ungesättigten zweibasischen Säure  $C_6H_{10}O_4$  (F., LANGGUTH, B. 30, 2052; A. 313, 375). Neben viel Hexen-(1)-säure-(6) bei der Einw. von salpetriger Säure auf  $\epsilon$ -Amino-capronsäure (WALLACH, A. 343, 48). — Flüssigkeit. Erstarrt bei -10°. *F*: 0°; *Kp*: 206,5° (korr.) (F., B. 29, 2370). *F*: 13°; *Kp*<sub>10</sub>: 100°; *Kp*<sub>0,5</sub>: 73°; *D*<sub>21</sub>: 0,9630; *n*<sub>D</sub><sup>21</sup>: 1,43634; Dispersion: ELJKMAN, C. 1907 II, 1210. Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 25°:  $1,74 \times 10^{-5}$  (F., PFISTER, A. 334, 208). — Wird durch Kaliumpermanganat in wäbr. Lösung zu Bernsteinsäure und Essigsäure oxydiert (F., PF., B. 37, 1999). Die durch Bromwasserstoff-Addition entstehende ölige Verbindung liefert beim Kochen mit Wasser  $\gamma$ -Caprolacton (F., L., A. 313, 377). Wird beim Kochen mit 20%iger Natronlauge nicht verändert (F., B. 29, 2371). — Bariumsalz. Nadeln. In Alkohol fast unlöslich (F., L., B. 30, 2052; A. 313, 376). —  $Cd(C_6H_9O_2)_2 + 2H_2O$ . Glänzende, lange Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (Unterschied von  $\beta,\gamma$ -hexensaurem Cadmium) (F., B. 29, 2370; F., L., A. 313, 377).

**3-Brom-hexen-(2)-säure-(6),  $\gamma$ -Brom- $\gamma,\delta$ -hexensäure**  $C_6H_9O_2Br = CH_3 \cdot CH \cdot CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von  $\alpha$ -Äthyliden-glutarsäure-Dibromid mit Wasser (FICHTER, EGGER, B. 31, 2000).

**4. Hexen-(3)-säure-(1),  $\beta$ -Amylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta,\gamma$ -Hexensäure,  $\beta$ -Propyliden-propionsäure, Hydrosorbinsäure**  $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Reduktion von Sorbinsäure durch Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser (FITTIG, BARRINGER, A. 161, 309) unter zeitweiser Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure (FITTIG, BAKER, A. 263, 117; RUPE, A. 327, 175). Neben  $\gamma$ -Caprolacton  $H_2C \text{---} CH \cdot CO_2H$  bei der Destillation von Äthylparaconsäure  $OC \text{---} O \text{---} CH \cdot C_2H_5$  (FITTIG, DELISLE, A. 255, 61). — Bleibt bei -18° flüssig. *Kp*: 208° (korr.) (FITTIG, A. 200, 42). *D*<sub>19</sub>: 0,969 (FITTIG, BARRINGER, A. 161, 310). *D*<sub>20</sub>: 0,964; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4365; *n*<sub>D</sub><sup>21</sup>: 1,4459 (ELJKMAN, R. 12, 162). *D*<sub>20</sub><sup>21</sup>: 0,9610; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,43562; Dispersion: ELJKMAN, C. 1907 II, 1210. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 797,0 Cal. (E. FISCHER, WREDE, C. 1904 I, 1548). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 25°:  $2,41 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 274),  $2,64 \times 10^{-5}$  (FICHTER, PFISTER, A. 334, 207). — Bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat entstehen die Dioxycapronsäure  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , die mit ihr stereoisomere Isodioxycapronsäure und etwas Bernsteinsäure (FITTIG, A. 268, 38). Zerfällt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Essigsäure und Buttersäure (KACHEL, FITTIG, A. 168, 289). Liefert mit Brom unter Kühlung 3.4-Dibrom-hexensäure-(1) (FITZ., BA., A. 161, 314; vgl. FITZ., A. 200, 45). Gibt mit rauchender Bromwasserstoffsäure 4-Brom-hexensäure-(1) (FITTIG,

A. 200, 43; 207, 116). Bildet bei der Einw. von Jod auf die Lösung des Natriumsalzes das Lacton der  $\beta$ -Jod- $\gamma$ -oxy-capronsäure

$$\begin{array}{c} H_2C-CHI \\ | \\ OC \cdot O \cdot CH \cdot C_2H_5 \end{array} \quad (\text{BOUGAULT, A. ch. [8] 14, 167}).$$

Geht beim Erwärmen mit Schwefelsäure (gleiche Volume konz. Schwefelsäure und Wasser) in  $\gamma$ -Caprolacton über (FITTIG, DUBOIS, A. 256, 134). Liefert bei längerem Kochen mit 20%iger Natronlauge Hexen-(2)-säure-(1) und  $\beta$ -Oxy-capronsäure (FITTIG, BAKER, A. 283, 117). Zur Veresterungsgeschwindigkeit vgl. SUDBOROUGH, GITTINS, Soc. 96, 319. —  $Cu(C_6H_9O_2)_2$ . Grüner Niederschlag. Geht beim Trocknen oberhalb  $100^\circ$  in ein basisches Salz über. Schmilzt bei  $185-190^\circ$  zu einer tiefgrünen Flüssigkeit (FITTIG, BARRINGER, A. 161, 312). —  $AgC_6H_9O_2$ . Niederschlag. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Zersetzt sich beim Erhitzen auf  $100^\circ$  (FITTIG, BARRINGER, A. 161, 311). —  $Ca(C_6H_9O_2)_2 + H_2O$ . Nadeln. Schmilzt bei etwa  $125^\circ$ . In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (FIT., BA., A. 161, 310). 100 Tle. der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei  $16^\circ$  5,85 Tle. und bei  $20,5^\circ$  5,63 Tle. wasserfreies Salz (FITTIG, LANDSBERG, A. 200, 50 Anm.). 100 Tle. der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei  $19^\circ$  8,16 Tle. wasserfreies Salz (FIT., DELISLE, A. 255, 63). —  $Ba(C_6H_9O_2)_2$ . Leicht lösliche Nadeln. Schmilzt über  $265^\circ$  unter Zersetzung (FIT., BA., A. 161, 311). —  $Cd(C_6H_9O_2)_2 + 2H_2O$ . Krystallschnüre (FICHTER, B. 29, 2370). Viel schwerer löslich in heißem Wasser als in kaltem (Unterschied von  $\gamma$ ,  $\delta$ -hexensaurem Cadmium).

Äthylester  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Hydrosorbinsäure beim Sättigen der alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff (FITTIG, BARRINGER, A. 161, 312). — Flüssig. Kp:  $166-167^\circ$ .

3-Brom-hexen-(3)-säure-(1),  $\beta$ -Brom-hydrosorbinsäure  $C_6H_9O_2Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Äthylitadibrombrenzweinsäure durch Kochen mit Wasser (neben einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure) (FITTIG, GLASER, A. 304, 191). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus heißem Wasser). F:  $51-52^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin. Flüchtig mit Wasserdämpfen. — Gibt bei der Reduktion Hexen-(3)-säure-(1).

5. Hexensäure  $C_6H_{10}O_2$  mit unbekannter Lage der Doppelbindung. B. Neben dem  $\gamma$ -Caprolacton beim Kochen von  $\gamma$ -Brom-capronsäure mit Wasser (HJELT, B. 15, 618). — Erstarrt bei  $-12^\circ$  krystallinisch und schmilzt dann bei  $-10^\circ$ . Kp:  $208-210^\circ$  (korr.). — Verbindet sich mit HBr zu der  $\gamma$ -Brom-capronsäure. —  $Ca(C_6H_9O_2)_2 + H_2O$ . Blätter. In warmem Wasser löslicher als in kaltem.

6. Derivat einer Hexensäure  $C_6H_{10}O_2$  mit unbekannter Lage der Doppelbindung.

Dibrom-hexensäure  $C_6H_8O_2Br_2$ . B. Aus Sorbinsäure und Brom in Schwefelkohlenstoff (KACHEL, FITTIG, A. 168, 287). — Blätter. F:  $94-95^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, schwer in siedendem Wasser. Die Salze sind sehr unbeständig.

7. 2-Methyl-penten-(1)-säure-(5)  $C_6H_{10}O_2 = CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Die durch vorstehende Formel ausgedrückte Konstitution kommt möglicherweise den im folgenden unter a und b aufgeführten beiden Säuren zu, über deren Identität oder Nichtidentität nichts bekannt ist.

a) Säure  $C_6H_{10}O_2$  von Erdmann, Pseudobrenzterebinsäure. B. Entsteht neben dem Isocaprolactoid  $C_{11}H_{18}O_2$  (Syst. No. 2740) bei 10–12-stündigem Kochen von 10 g Isocaprolacton  $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$  mit der Lösung von 2 g Natrium in 22 g absolutem

Alkohol; man säuert die Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, kocht einige Minuten lang und schüttelt dann mit Äther aus; die ätherische Lösung wird mit Soda geschüttelt, die Sodaauslösung abgehoben, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt (H. ERDMANN, A. 228, 184). — Scharf riechende Flüssigkeit. Kp:  $202-203^\circ$ . Leichter als Wasser. — Wandelt sich bei längerem Kochen teilweise in das Isocaprolacton um. Liefert mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt. —  $AgC_6H_9O_2$ . Krystalle. Unzersetzt löslich in kochendem Wasser. —  $Ca(C_6H_9O_2)_2 + H_2O$ . Krystalle. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei. In Wasser erheblich leichter löslich als brenzterebinsaures Calcium.

b) Säure  $C_6H_{10}O_2$  von Jones und Tattersall. B. Der Äthylester entsteht beim Erhitzen von  $\gamma$ -Brom-isocapronsäureäthylester mit Diäthylanilin auf  $150-160^\circ$ ; man verseift

den Ester mit wäbr. Natronlauge (JONES, TATTERSALL, *Soc.* 85, 1693). — Scharf riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Erhitzen. Flüchtig mit Wasserdampf. —  $\text{AgC}_6\text{H}_5\text{O}_2$ .

Äthylester  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .  $\text{Kp}_{20}$ : 85°;  $\text{Kp}_{77}$ : 98–100° (J., T., *Soc.* 85, 1693).

8. **2-Methylsäure-penten-(1),  $\alpha$ -Amylen- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Propyl-acrylsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Oxydation des  $\alpha$ -Propyl-acroleins mittels feuchten Silberoxyds in Gegenwart von gelöschtem Kalk (SOMMELET, *A. ch.* [8] 9, 564; *Bl.* [4] 1, 412). Der Äthylester entsteht bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf  $\alpha$ -Propyl-hydracrylsäureäthylester in Benzol; man verseift den Ester mit wäbr.-alkoholischer Natronlauge (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 775). Beim Kochen einer mit geringem Sodaüberschuß versetzten Lösung von  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -propyl-bernsteinsäure unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung (SSEMENOW, *JK.* 31, 115; *C.* 1899 I, 1071). Neben Dimethyldiäthylchinon und  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrylsäure bei 12-stündigem Kochen von 40 g 3,3-Dichlor-hexanon-(2) mit 2 Mol.-Gew. 10%iger  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung (FAWORSKI, *J. pr.* [2] 51, 547). — Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen durch flüssiges Methylchlorid. F: –17° (BL., L., *Bl.* [3] 33, 775).  $\text{Kp}_{75}$ : 199° (SSE., *JK.* 31, 128; *C.* 1899 I, 1071);  $\text{Kp}_{75}$ : 111–113° (So., *A. ch.* [8] 9, 564; *Bl.* [4] 1, 412);  $\text{Kp}_{15}$ : 101–102° (BL., L., *Bl.* [3] 33, 775).  $D_4^{20}$ : 0,9338 (SSE., *JK.* 31, 128; *C.* 1899 I, 1071). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen Ameisensäure, Buttersäure und  $\alpha$ -Propyl-glycerinsäure (SSE., *JK.* 31, 130; *C.* 1899 I, 1071). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Methylpropylketon und  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethyl-butyrolacton (BL., L., *Bl.* [3] 33, 819). —  $\text{KC}_6\text{H}_5\text{O}_2$ . Blättchen (aus Alkohol) (BL., L., *Bl.* [3] 33, 776). —  $\text{AgC}_6\text{H}_5\text{O}_2$ . Feine Fäden (SSE., *JK.* 31, 129; *C.* 1899 I, 1071). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser (SSE.). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Rechtwinklige Blättchen (SSE.).

Äthylester  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .  $\text{Kp}$ : 156° (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 775).

9. **2-Methyl-penten-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Amylen- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ , $\beta$ -pentensäure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrylsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 46). Bei Einw. von Sauerstoff auf  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein, neben anderen Produkten (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 52). Bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge auf  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein, neben anderen Produkten (v. LENZ, *M.* 24, 156). Beim Kochen von 2-Methyl-penten-(3)-säure-(1) mit Natronlauge (FICHTER, RUDIN, *B.* 37, 1617). — Monokline (v. LANG, *M.* 4, 71) Prismen. F: 24,4° (LI., Z., *M.* 4, 71).  $\text{Kp}_{750}$ : 213° (korr.) (LI., Z.). Flüchtig mit Wasserdampf (LI., Z.).  $D_4^{20}$ : 0,9812 (LI., Z.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol (LI., Z.). Molekulare Verbrennungswärme für flüssige  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrylsäure bei konstantem Volum: 795,7 Cal. (FL., MÜLLER, *A.* 348, 259). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,11 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 275),  $0,97 \times 10^{-5}$  (FL., PFISTER, *A.* 334, 206). Affinitätsmessungen: FI., M., *A.* 348, 257. — Wird bei der Einw. von Zink und Bromwasserstoff oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoff im geschlossenen Rohr auf 150° bis 160° zu 2-Methyl-pentensäure-(1) reduziert (LI., Z., *M.* 4, 74). Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff 2,3-Dibrom-2-methyl-pentensäure-(1) (LI., Z., *M.* 4, 77). Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure  $\alpha$ - $\gamma$ -Dimethyl-butyrolacton (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 828). —  $\text{AgC}_6\text{H}_5\text{O}_2$ . Nadeln oder Blättchen (aus Wasser) (LI., Z., *M.* 4, 72). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser (LI., Z.).

Äthylester  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Erhitzen von Methyl-propylbromessigsäureäthylester mit Diäthylanilin (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 829). —  $\text{Kp}$ : 167–168°.

**Methyläthylacrylat des 4,7-Dimethyl-decadien-(3,7)-diols-(5,6)** (s. Bd. I, S. 502)  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}[\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3] \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Bei der Selbstkondensation von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein unter der Einw. von alkoholischer Kalilauge (v. LENZ, *M.* 24, 160). — Zäh dunkelgelbe Masse von campherartigem Geruch.  $\text{Kp}_{11}$ : 198–205°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert ein Monoacetat.

**Acetat-methyläthylacrylat des 4,7-Dimethyl-decadien-(3,7)-diols-(5,6)** (s. Bd. I, S. 502)  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}[\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3] \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Honiggelbe zähe Masse.  $\text{Kp}_{11}$ : 225–232° (v. LENZ, *M.* 24, 162).

**3-Chlor-2-methyl-penten-(3)-nitril-(1)**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CCl}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ . B. Beim Erhitzen von Methyl-propionyl-acetonitril  $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$  mit etwas über 1 Mol.:

Gew. Phosphorpentachlorid auf 120° (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **39**, 191). — Durchdringend riechendes Öl. Kp: 172–177°. — Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° erfolgt Spaltung in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Diäthylketon.

10. **2-Methyl-penten-(2)-säure-(5),  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure, Brenzterebinsäure**  $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben Isocaprolacton  $H_2C-CH_2$  und Teraconsäure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2$  durch trockne Destillation

$OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2$  der Terebinsäure  $H_2C-CH \cdot CO_2H$  (CHAUTARD, *J.* 1855, 652; WILLIAMS, *B.* **6**, 1095;  $OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2$ )

FITTING, MIELCK, *A.* **180**, 52). Durch Einw. von Aluminiumchlorid auf  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutar-säureanhydrid in Chloroform, neben Isocaprolacton (DESFONTAINES, *C. r.* **134**, 295). Durch Kochen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes der  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -jod-glutarsäure (BLAISE, *C. r.* **136**, 1464; *Bl.* [3] **29**, 1035; BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 153). Durch Destillation von  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutaconsäure (F: 172°) (PERKIN, *Soc.* **81**, 256; vgl. BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] **35**, 152). — *Darst.* Man destilliert je 50 g Terebinsäure möglichst rasch, neutralisiert das Destillat mit Baryt, fällt den überschüssigen Baryt durch Kohlendioxyd und entfernt durch Ausschütteln mit Äther Isocaprolacton. Hierauf dampft man ein, bis sich teraconsaures Barium ausscheidet, fällt den Baryt mit Schwefelsäure und destilliert das Filtrat mit Wasser. Das Destillat wird mit Calciumcarbonat gesättigt und das erhaltene Calciumsalz durch Salzsäure (gleiche Volume rauchender Salzsäure und Wasser) zerlegt. Die freie Säure wäscht man mit konz. Chlorcalciumlösung (FITTING, GEISLER, *A.* **208**, 39). — Etwas scharf riechendes Öl. Erstarrt nicht bei –15°. Kp<sub>760</sub>: 207–208° (PERKIN, *Soc.* **81**, 256); Kp: 207°; Kp<sub>22</sub>: 111° (BL., COU.). — Geht leicht in Isocaprolacton über. Diese Umwandlung erfolgt teilweise schon bei der einmaligen Destillation, vollständig bei längerem Kochen, sowie auch bei der Einwirkung von Bromwasserstoff (FITTING, GEISLER, *A.* **208**, 44) oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (PE.). Durch längeres Kochen mit Wasser oder durch Destillation mit Wasserdampf wird Brenzterebinsäure nicht verändert (FI., GEI.). Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung Dibromisocapronsäure  $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (FI., GEI., *A.* **208**, 45; vgl. auch WILLIAMS, *B.* **6**, 1095). —  $AgC_6H_9O_2$ . Blättrige Krystalle (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Schwärzt sich beim Kochen mit Wasser (FI., GEI.). —  $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 3H_2O$ . Prismen (FI., GEI.). Verliert bei 100° 2 Mol. Krystallwasser, den Rest bei ca. 130° (BL., COU.). Ist in heißem Wasser leichter löslich als in kaltem (FI., GEI.).

Nitril  $C_6H_9N = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Erhitzen der aus Cyanessigsäure und Isobutyraldehyd erhältlichen  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-butylen- $\alpha$ -carbonsäure  $C_7H_9O_2N$  (Syst. No. 179) über den Schmelzpunkt (BRAUN, *M.* **17**, 221). — Flüssig. Kp: 166°. Kp<sub>20</sub>: 65°. — Nimmt direkt Brom auf. Beim Behandeln mit rauchender Salzsäure entsteht Isocaprolacton.

11. **2-Methyl-penten-(3)-säure-(1),  $\gamma$ -Amylen- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -pentensäure**  $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Neben Methyläthylmaleinsäure bzw. deren Anhydrid bei der Destillation der  $\alpha,\gamma$ -Dimethyl-paraconsäure (FICHTER, RUDIN, *B.* **37**, 1616). — Flüssig. Kp<sub>40</sub>: 198–199°; D<sub>15</sub>: 0,966; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4402 (F., R.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 797,9 Cal. (F., MÜLLER, *A.* **348**, 259). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,99 \times 10^{-5}$  (F., PFISTER, *A.* **334**, 206). Affinitätsmessungen: F., MÜLLER, *A.* **348**, 257. — Lagert sich beim Kochen mit Natronlauge in  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\beta$ -pentensäure um (F., R.). —  $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 3H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (F., R.).

12. **2-Methyl-penten-(3)-säure-(5),  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Isopropyl-acrylsäure,  $\alpha,\beta$ -Isohexensäure**  $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 150 g Isobutyraldehyd, 150 g Malonsäure, 68 g Eisessig und 7 g Essigsäureanhydrid 65 Stunden lang auf 100° unter einem Überdruck von 760 mm, fraktioniert dann das Produkt und behandelt den bei 203–220° siedenden Anteil wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure; man neutralisiert mit Soda, verjagt Isocaprolacton durch Destillation mit Wasserdampf, übersättigt hierauf mit verdünnter Schwefelsäure, destilliert die freie Säure im Dampfstrom über und äthert das Destillat aus (BRAUN, *M.* **17**, 213). Der Äthylester entsteht beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-isobutylessigester mit Chinolin oder Diäthylanilin (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* **75**, 168; HOWLES, THORPE, UDALL, *Soc.* **77**, 942). Die Säure entsteht durch Behandlung von Isobutylidenaceton mit Brom und Kalilauge (FRANKE, KOHN, *M.* **20**, 883). — Ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp<sub>30</sub>: 133°

(C., LE S.); Kp: 211–212° (B.). Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (B.). — Wird von alkalischer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung zu  $\alpha$ -Dioxy-isocaprinsäure oxydiert (B.). Bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  und darauf in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  entsteht Isobuttersäure (C., LE S.). Verbindet sich mit  $\text{HBr}$  zu  $\beta$ -Brom-isocaprinsäure (B.). —  $\text{AgC}_6\text{H}_9\text{O}_2$ . Nadelchen und Warzen (B.). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Seideglänzende Kristalle (B.).

Identisch mit vorstehender Verbindung dürfte die Säure  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$  sein, deren Kaliumsalz beim Erhitzen des Leucinderivates  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{OH}]\cdot\text{CO}_2\text{K}$  auf 120° bis 130° entsteht (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 18, 354). — Flüssig. Kp<sub>76</sub>: 124–127°. — Verbindet sich mit  $\text{HBr}$ . — Das charakteristische Cadmiumsalz krystallisiert in langen Prismen.

Äthylester der  $\beta$ -Isopropyl-acrylsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-isobutylessigsäureäthylester mit Chinolin oder Diäthylanilin (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc.* 75, 168; HOWLES, THORPE, UDALL, *Soc.* 77, 942). — Flüssig. Kp<sub>757</sub>: 174° (H., T., U.).

Über ein aus Isobutylidenacetessigester durch Kochen mit Natronlauge erhaltenes, bei 155° siedendes Präparat, das als  $\beta$ -Isopropyl-acrylsäureester angesprochen wird, vgl. KNÖVE-NAGEL, *B.* 31, 736.

2-Methyl-penten-(3)-nitril-(5),  $\beta$ -Isopropyl-acrylsäurenitril  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CN}$ . B. Bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CN}$  (HENRY, *C.* 1898 II, 662). — Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Kp<sub>754</sub>: 154–155°. D<sub>16</sub>: 0,8268. Unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

13. 2-Methyl-penten-(4)-säure-(1),  $\delta$ -Amylen- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ - $\delta$ -pentensäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,16 \times 10^{-5}$  (FICHTER, PFISTER, *A.* 334, 207).

14. 3-Methyl-penten-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ - $\beta$ -pentensäure,  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrylsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. In geringer Menge bei der Destillation von  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-äthylenmilchsäure mit Schwefelsäure (POKROWSKI, *Ж.* 32, 65; *C.* 1900 I, 1069; *J. pr.* [2] 62, 303). Der Äthylester entsteht beim Erhitzen des  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl- $\beta$ -äthyl-propionsäureesters mit Chinolin auf 185°; man verseift den Ester mit Natronlauge (FICHTER, GISIGER, *B.* 42, 4709). Das Nitril wird erhalten, wenn man Methyläthylketon mit Natriumcyanessigester in absolutem Alkohol unter Kühlung umsetzt, das Reaktionsprodukt in Wasser löst, die Lösung mit Salzsäure ansäuert, mit Äther ausschüttelt, die ätherische Lösung mit Soda extrahiert, die Sodälösung ansäuert und das erhaltene Öl unter vermindertem Druck destilliert; man verseift das Nitril durch Digerieren mit alkoholischer Schwefelsäure und den hierbei erhaltenen Ester durch Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge (GARDNER, HAWORTH, *Soc.* 95, 1961). — Nadeln (aus Wasser). F: 46° (F., GI.). Kp<sub>12</sub>: 104° (F., GI.); Kp: 207° (F., GI.), 208° (GA., H.). Schwer löslich in Wasser (GA., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $0,73 \times 10^{-5}$  (F., MÜLLER, *A.* 348, 258; F., GI., *B.* 42, 4710). — Gibt in alkalischer Lösung bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Methyläthylketon (GA., H., *Soc.* 95, 1962). Gibt beim Kochen mit 62%iger Schwefelsäure  $\beta$ -Methyl-valerolacton (unter intermediärer Bildung von 3-Methyl-penten-(3)-säure-(1) (F., KIEFER, BERNOULLI, *B.* 42, 4712). —  $\text{AgC}_6\text{H}_9\text{O}_2$ . Flockiger Niederschlag (aus Wasser) (P.). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Täfelchen (F., GI.). —  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln, die bei 80° unter Verlust des Kristallwassers schmelzen (F., GI.).

Äthylester  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Siehe oben. — Öl. Kp: 176° (FICHTER, GISIGER, *B.* 42, 4709).

Nitril  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CN}$ . B. Siehe oben. — Farblose Flüssigkeit. Kp<sub>100</sub>: 101° (GARDNER, HAWORTH, *Soc.* 95, 1961).

15. 3-Methyl-penten-(2)-säure-(5),  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\beta$ - $\gamma$ -pentensäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch langsame Destillieren der  $\beta$ - $\gamma$ -Dimethyl-paraconsäure (FICHTER, GISIGER, *B.* 42, 4708). — Öl. Kp<sub>0</sub>: 96°; Kp: 199° (F., GI.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,88 \times 10^{-5}$  (F., MÜLLER, *A.* 348, 258; F., GI., *B.* 42, 4709). — Beim Köchen mit 62%iger Schwefelsäure entsteht  $\beta$ -Methyl-valerolacton (F., GI., *B.* 42, 4709).

16. 3-Methylsäure-pentene-(2),  $\beta$ -Amylen- $\gamma$ -carbonsäuren,  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäuren,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-acrylsäuren  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ .

a) **Feste  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure**  $C_6 H_{10} O_2 = CH_3 \cdot CH : C(CO_2 H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der trocknen Destillation von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-buttersäure, neben der als Hauptprodukt entstehenden flüssigen  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure; man trennt die Säuren mit Hilfe der in heißem Wasser verschiedenen löslichen Calciumsalze (FITTIG, A. 334, 101, 116). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-buttersäureäthylester mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130–150° (GEUTHER, WACKENRODER, Z. 1867, 709; vgl. FITTIG, A. 200, 22). Der Äthylester entsteht beim Kochen von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-buttersäure-äthylester mit Phosphortrichlorid oder mit Phosphorperoxyd (FRANKLAND, DUPPA, A. 136, 2, 18; FITTIG, A. 200, 22), ferner bei der Einw. von Phosphortribromid auf  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-buttersäure-äthylester in Chloroform (RASSOW, BAUER, J. pr. [2] 80, 268); man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge. Die Säure entsteht durch Destillation von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-buttersäure (WALDSCHMIDT, A. 188, 245) als Hauptprodukt neben wenig flüssiger  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure (FL., A. 334, 115, 116). Der Äthylester entsteht bei Destillation von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-buttersäureäthylester in Benzol mit Phosphorperoxyd; man erhält bei der Verseifung des Esters die feste  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure neben geringen Mengen der flüssigen Form (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 127). Der Äthylester entsteht auch bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des Diäthylmalonsäure-monoäthylesters (BROWN, WALKER, A. 274, 58). Feste  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure entsteht aus der flüssigen  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure bei längerem Kochen (FITTIG, A. 334, 105), beim Hinzufügen einiger Tropfen konz. wäbr. Bromwasserstoffsäure zu der flüssigen  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 130), ferner wenn man auf die flüssige  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure Phosphortrichlorid einwirken läßt und das entstandene Chlorid mit Pyridin in wäbr. Lösung behandelt (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 130). — Prismen. F: 41,5° (GEUTHER, WACKENRODER, Z. 1867, 711; FITTIG, A. 268, 22), 45° (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 128). Kp: 209° (korr.) (FITTIG, A. 200, 23); Kp<sub>13</sub>: 109° (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 128). Sublimiert bei gewöhnlicher Temperatur (FRANKLAND, DUPPA, A. 136, 5). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (FR., D.). Die wäbr. Lösung reagiert sauer (FR., D.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die bei 95° bis 96° schmelzende  $\alpha$ , $\beta$ -Dioxy- $\alpha$ -äthyl-buttersäure (Syst. No. 230) (FITTIG, A. 268, 22). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Essigsäure und Buttersäure (FRANKLAND, DUPPA, A. 136, 7; PETRIEW, B. 6, 1098). Wird von Natriumamalgam nicht verändert (FITTIG, A. 200, 23). Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung die bei 83,5° (FITTIG, A. 334, 110) schmelzende  $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-pentan- $\gamma$ -carbonsäure (FITTIG, A. 200, 35). Verbindet sich mit HBr zu  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(C_2 H_5) \cdot CO_2 H$  (FITTIG, A. 200, 23, 93). —  $Cu(C_6 H_9 O_2)_2$ . Blaugrüne Blättchen (aus Alkohol). Geht leicht in ein basisches Salz über (WALDSCHMIDT, A. 188, 247). —  $AgC_6 H_9 O_2$ . Blättchen (aus Wasser) (W.). —  $Ca(C_6 H_9 O_2)_2 + 4 H_2 O$ . Krystalle (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 129). —  $Ca(C_6 H_9 O_2)_2 + 5 H_2 O$ . Strahlenförmig vereinigte Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, bedeutend weniger in kaltem Wasser; löslich in siedendem absolutem Alkohol (FITTIG, A. 334, 102, 104). —  $Zn(C_6 H_9 O_2)_2 + H_2 O$ . Krystalle. Wird bei 110° wasserfrei (BL., BAG.). —  $Pb(C_6 H_9 O_2)_2 + H_2 O$ . Nadeln (aus Wasser). Geht beim Erwärmen auf 50° unter Verlust von Wasser und Säure in ein basisches Salz über (W.).

Äthylester  $C_6 H_{10} O_2 = CH_3 \cdot CH : C(C_2 H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ . *B.* Siehe bei der Säure. — Flüssig. Kp: 165°; D<sub>15</sub>: 0,9203 (FRANKLAND, DUPPA, A. 136, 3).

Chlorid  $C_6 H_9 OCl = CH_3 \cdot CH : C(C_2 H_5) \cdot COCl$ . *B.* Aus der festen  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 128) oder aus der flüssigen  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure mittels Phosphortrichlorids (BL., BAG., A. ch. [8] 11, 130). — Kp<sub>13</sub>: 54°.

b) **Flüssige  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure**  $C_6 H_{10} O_2 = CH_3 \cdot CH : C(CO_2 H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Destillation von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-buttersäure neben wenig fester  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure; man trennt die Säuren mit Hilfe der in heißem Wasser verschiedenen löslichen Calciumsalze (FITTIG, A. 334, 102; vgl. auch BLAISE, BAGARD, C. r. 142, 1088; A. ch. [8] 11, 122). — Ölige Flüssigkeit. Erstarrt gegen -40°. Schmilzt bei -35° (BL., BAG.). Kp<sub>760</sub>: 199,5° (korr.) (F.); Kp<sub>10</sub>: 107–108° (BL., BAG.). Löslich in Alkohol und Äther, mit Wasser nicht mischbar (F.). — Geht beim Kochen am Rückflußkühler in die feste  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure über; die Umwandlung erfolgt langsam und ist auch nach 9-stündigem Kochen nicht vollständig (F.). Auch einige Tropfen konz. wäbr. Bromwasserstoffsäure bewirken augenblicklich die Umwandlung der flüssigen Säure in die feste (BL., BAG.). Mit Phosphortrichlorid entsteht das Chlorid der festen  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure (BL., BAG.) und mit Anilin das Anilid der festen  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure (BL., BAG.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die bei 144,5–145° schmelzende  $\alpha$ , $\beta$ -Dioxy- $\alpha$ -äthyl-buttersäure (Syst. No. 230) (F.). Gibt mit Brom in Chloroform bei -10° die bei 116,5° schmelzende  $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-pentan- $\gamma$ -carbonsäure (F.). —  $Cu(C_6 H_9 O_2)_2$ . Dunkelgrüne Krystalle (aus verdünntem Methylalkohol). Fast unlöslich in Wasser (BL., BAG.). —  $Ca(C_6 H_9 O_2)_2 + 2 H_2 O$ . Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser,

schwer in heißem Wasser; löslich in siedendem absolutem Alkohol (F.). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Zersetzt sich bei  $110^\circ$  (BL., BAG.). —  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus verdünntem Methylalkohol). Zersetzt sich bei  $110^\circ$  teilweise (BL., BAG.).

Äthylester  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Erhitzen von flüssiger  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 123). — Flüssig.  $\text{Kp.} : 52^\circ$ .

c)  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure-Derivate, deren sterische Konfiguration ungewiß ist.

$\alpha$ -Äthyl-crotonsäureamid  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Durch Kochen von Diäthylbromacetamid  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  mit Wasser (MANNICH, ZERNIK, Ar. 246, 183). — Nadeln (aus Benzol). F:  $99^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Äther, sehr wenig in Petroläther. — Beständig gegen siedendes Wasser und siedende Kalilauge. Wird durch längeres Kochen mit 10%iger Schwefelsäure allmählich zersetzt. Gibt mit Brom in Chloroform  $\alpha$   $\beta$ -Dibrom- $\alpha$ -äthyl-buttersäureamid.

$\alpha$ -Äthyl-crotonsäurenitril  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ . B. Aus Diäthylglykolsäurenitril  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CN}$  durch Destillation über Phosphorpentoxyd, sowie durch Einw. von Phosphorpentachlorid und darauf folgende Destillation des entstandenen Chlorproduktes über festem Kaliumhydroxyd (HENRY, C. 1899 I, 195). — Farblose Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser.  $\text{Kp.} : 143-145^\circ$ .  $D^{22} : 0,8343$ .

$\beta$ -Chlor- $\alpha$ -äthyl-crotonsäure vom Schmelzpunkt  $74-75^\circ$   $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Der Äthylester entsteht, wenn man 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid allmählich in 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Äthyl-acetessigsäureäthylester einträgt, die Reaktion ohne Wärmezufuhr sich vollziehen läßt und die wenig gefärbte Reaktionsmasse mit Wasser vermischt; man verseift den öligen Ester durch alkoholische Kalilauge (DEMARÇAY, C. r. 84, 1087; B. 10, 1177). — F:  $74-75^\circ$ . Siedet nicht unzersetzt.

$\beta$ -Chlor- $\alpha$ -äthyl-crotonsäure vom Schmelzpunkt  $49,5^\circ$   $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Man läßt 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Äthyl-acetessigsäureäthylester zu etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid fließen, führt die Reaktion durch Erwärmen bis  $70^\circ$  zu Ende, gießt die rotbraun gewordene Reaktionsmasse in Wasser und destilliert mit Wasserdampf; mit den Wasserdämpfen geht (neben anderen Verbindungen) die bei  $49,5^\circ$  schmelzende  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -äthyl-crotonsäure über (KOLL, A. 249, 313; vgl. ISBERT, A. 234, 181). — Scharf riechende Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Äther). F:  $49,5^\circ$  (I.).  $\text{Kp.} : 215^\circ$  (I.). 1 Tl. löst sich bei  $1^\circ$  in 500 Tln. und bei  $12^\circ$  in 300 Tln. Wasser (I.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (K.). — Konz. Kalilauge bewirkt bei  $130^\circ$  Spaltung in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  und Methylpropylketon (K.). Wird durch Natriumamalgam oder  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$  nicht verändert (I.). —  $\text{NaC}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ . Zerfließliche, undeutlich krystallinische Masse (I.). —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl})_2$ . Amorphes apfelgrünes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser (K.). —  $\text{AgC}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ . Niederschlag (I.). —  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Äther (K.). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei  $19^\circ$  12 Tle. Salz (I.). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl})_2$ . Amorph (I.). —  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl})_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (K.).

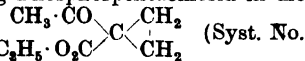
Methylester  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Flüssig.  $\text{Kp.} : 166-167^\circ$ ;  $D^{15} : 1,087$  (KOLL, A. 249, 315).

Äthylester  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Ätherisch riechendes Öl.  $\text{Kp.} : 184-185^\circ$  (ISBERT, A. 234, 185),  $182-183^\circ$  (KOLL, A. 249, 316).

Propylester  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Flüssig.  $\text{Kp.} : 197^\circ$  bis  $198^\circ$ ;  $D^{15} : 1,017$  (KOLL, A. 249, 316).

Isobutylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Flüssig.  $\text{Kp.} : 207^\circ$  bis  $208^\circ$ ;  $D^{15} : 1,012$  (KOLL, A. 249, 317).

$\beta$ -Chlor- $\alpha$ -[ $\beta$ -chloräthyl]-crotonsäure-äthylester  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim allmählichen Eintragen von 67 g Phosphorpentachlorid in die Lösung von 50 g Acetylcyclopropancarbonsäureäthylester



(Syst. No. 1284) in Chloroform. Man läßt 24 Stunden stehen, gießt dann in Eiswasser und schüttelt mit Äther aus; die über Pottasche entwässerte ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert (FREER, PERKIN, Soc. 51, 841). — Flüssig.  $\text{Kp.} : 135^\circ$  bis  $140^\circ$  bei 35 mm. Siedet unter gewöhnlichem Druck mit geringer Zersetzung. Riecht heftig. — Wird von Zinkstaub und Salzsäure zu der bei  $74-75^\circ$  schmelzenden  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -äthyl-crotonsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  reduziert. Gibt bei der Einw. von Natriumamalgam in 80%igem Alkohol oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr bei  $200^\circ$  Diäthyllessigsäure.

17. **Carbonsäure**  $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (vgl. S. 435 No. 4) oder  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus der bei der Einw. von Natronlauge auf flüssiges Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(2) gebildeten Säure  $C_6H_4O_2Cl_4$  (Syst. No. 164) durch Natriumamalgam (ZINCKE, PRENNTZELL, A. 296, 194). — Farbloses, schwach riechendes Öl. Kp: 203–204°. Kp<sub>25</sub>: 120–123°. — Addiert Brom. — Die Salze sind leicht löslich. —  $AgC_6H_9O_2$ . Kleine Kryställchen (aus Wasser). —  $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 3H_2O$ . Farblose Blättchen.

18. **Methylpentensäure**  $C_6H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (vgl. S. 439 No. 15) oder  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (vgl. S. 438 No. 10). *B.* Aus der bei der Einw. von Natronlauge auf das flüssige Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(3) gebildeten Tetrachlor-methyl-pentadiensäure  $C_6H_4O_2Cl_4$  (s. Syst. No. 164) durch energische Behandlung mit Natriumamalgam (ZINCKE, BERGMANN, FRANCKE, A. 296, 173). — Helles Öl. Kp: 205° bis 207° (korr.). Kp<sub>25</sub>: 111–113°. D<sub>15</sub><sup>25</sup>: 0,9874. — Addiert 2 Atome Brom. Gibt, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, ein Methylvalerolacton.

19. **Methylpentensäure**  $C_6H_{10}O_2 = C_6H_9 \cdot CO_2H$ . *B.* Man verseift das aus 1-Methyl-cyclopentanoxim-(3) durch Phosphorpentoxyd entstehende Nitril durch Erhitzen mit Natriumäthylat im geschlossenen Rohr (WALLACH, A. 309, 13). — Kp<sub>25</sub>: 100–103°. — Gibt beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure ein Lacton. —  $AgC_6H_9O_2$ .

20. **2,2-Dimethyl-buten-(3)-säure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -butylen- $\beta$ -carbon-säure, Dimethylvinylessigsäure**  $C_6H_{10}O_2 = CH_2 : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Der Äthylester entsteht, wenn man  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-buttersäure mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt und das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt (BOUEVAULT, Bl. [3] 21, 1064; vgl. BLAISE, COURTOT, Bl. [3] 35, 156). Der Äthylester entsteht in nicht ganz reinem Zustande beim Zugeben von  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-buttersäure-äthylester zu einem Gemisch von Phosphorpentoxyd und Benzol; man verseift mit alkoholischer Kalilauge (COURTOT, Bl. [3] 35, 118; vgl. BL., C., C. r. 141, 724). — Flüssig. Erstarrt beim Abkühlen durch flüssiges Methylchlorid zu Nadeln (BL., C., C. r. 139, 294; C., Bl. [3] 35, 119). Schmilzt bei  $-6^\circ$ ; Kp: 185° (C., Bl. [3] 35, 119). Kp<sub>25</sub>: 92° (Bouv., Bl. [3] 21, 1064), 99° (C., Bl. [3] 35, 119). D<sub>15</sub><sup>15</sup>: 0,9567 (C., Bl. [3] 35, 119). Unlöslich in Wasser (C., Bl. [3] 35, 122). — Geht bei der Oxydation mit 5%iger Kaliumpermanganatlösung bei 50° in Dimethylmalonsäure über (BL., C., C. r. 139, 293; C., Bl. [3] 35, 122). Gibt bei der Einw. von Jod auf die

Lösung des Natriumsalzes  $\beta$ -Jod- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-butyrolacton  $IHC-CH(CH_3)_2$  (BOUGAULT, H<sub>2</sub>C·O·CO

A. ch. [8] 14, 166). Bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht ein Gemisch von  $CH_3 \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  und  $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ , das mit Sodalösung auf dem Wasserbade Trimethyläthylen und  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-butyrolacton liefert (BL., C., Bl. [3] 35, 582). Gibt mit Jodwasserstoffsäure  $\beta$ -Jod- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-buttersäure (C., Bl. [3] 35, 122). Gibt bei der Einw. von verdünnter Schwefelsäure (Gemisch von gleichen Volumteilen konz. Schwefelsäure und Wasser)  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-buttersäure und dann Trimethyläthylen und CO<sub>2</sub> (BL., C., Bl. [3] 35, 581). —  $LiC_6H_9O_2$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser (C., Bl. [3] 35, 120). —  $Cu(C_6H_9O_2)_2$ . Dunkelgrüne Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Unlöslich in Wasser (C.). —  $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 5H_2O$ . Nadeln (aus Wasser) (C.). —  $Ba(C_6H_9O_2)_2 + 5H_2O$ . Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (C.). —  $Zn(C_6H_9O_2)_2$ . Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (C.).

**Äthylester**  $C_8H_{14}O_2 = CH_2 : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Dimethylvinylessigsäure und Alkohol mittels Schwefelsäure (COURTOT, Bl. [3] 35, 120). Fernere Bildungsweisen s. bei der Säure. — Flüssig. Kp: 141–142° (C.), 144–146° (Bou., Bl. [3] 21, 1064). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2,2-Dimethyl-buten-(3)-ol-(1) (C., Bl. [3] 35, 121).

**Chlorid**  $C_6H_9OCl = CH_2 : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$ . *B.* Aus der Dimethylvinylessigsäure und Phosphortrichlorid (C., Bl. [3] 35, 120). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp<sub>14</sub>: 26°.

**Amid**  $C_6H_{11}ON = CH_2 : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Sättigen einer ätherischen Lösung von Dimethylvinylessigsäurechlorid mit Ammoniak (COURTOT, Bl. [3] 35, 121). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser, schwer in Benzol.

**3-Chlor-2,2-dimethyl-buten-(3)-säure-(1), Dimethyl-[chlor-vinyl]-essigsäure**  $C_6H_9O_2Cl = CH_2 : CCl \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Der Äthylester entsteht aus Dimethylacetessigester und Phosphorpentachlorid; man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge (DEMARÇAY, C. r. 84, 1089; B. 10, 1178). — Krystalle. F: 63–64°.

21. **3-Methyl-2-methylsäure-buten-(1),  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -butylen- $\beta$ -carbon-säure,  $\alpha$ -Isopropyl-acrylsäure**  $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2H) : CH_2$ . B. Beim Kochen von mit geringem Sodaüberschuß versetzter Lösung der  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -isopropyl-bernsteinsäure (SSEMENOW, *Jk.* 31, 115; *C.* 1899 I, 1071). Der Äthylester entsteht bei der Einw. von Phosphor-pentoxyd auf  $\alpha$ -Isopropyl-hydracrylsäureäthylester in Benzol; man verseift den Ester (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 776). — Kp: 192,5–193° (Ss.); Kp<sub>19</sub>: 100° (B., L., *Bl.* [3] 33, 777). D<sub>4</sub>: 0,9854 (Ss.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (Ss.). Polymerisiert sich beim Aufbewahren (B., L., *Bl.* [3] 33, 777). — Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht Methylisopropylketon (BL., L., *C. r.* 140, 149; *Bl.* [3] 33, 822). —  $AgC_6H_9O_2$ . Plättchen (Ss.). —  $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 5H_2O$ . Nadeln (Ss.).

Äthylester  $C_6H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH_2$ . B. Siehe oben bei der Säure. — Kp: 153° (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 777).

22. **2,3-Dimethyl-buten-(2)-säure-(1),  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -butylen- $\beta$ -carbon-säure, Trimethylacrylsäure**  $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2C : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben Dimethyläthylcarbinol bei der Destillation von Trimethyläthylenmilchsäure mit verdünnter Schwefelsäure (GILJAROW, *Jk.* 28, 506). Beim Kochen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Brom- $\alpha,\beta,\beta$ -trimethylpropionsäure mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Soc.* 69, 1479). — Lange Nadeln (aus verdünnter wäßr. Lösung). F: 69,5–70,5° (G.), 70–71° (P.). 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 5,15 Tle. (G.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Ligroin, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,9 \times 10^{-5}$  (SZYSZKOWSKI, *Ph. Ch.* 22, 180). — Verbindet sich mit HBr zu  $\beta$ -Brom-trimethylpropionsäure (P.). Zur Veresterungsgeschwindigkeit vgl.: SUDBOROUGH, DAVIES, *Soc.* 95, 976. —  $AgC_6H_9O_2$ . Niederschlag (G.). —  $Ca(C_6H_9O_2)_2 + H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft gelb (G.). —  $Ba(C_6H_9O_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Pulver. Leicht löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft gelb (G.).

Äthylester  $C_6H_{14}O_2 = (CH_3)_2C : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von Isopropylidenacetessigsäureäthylester mit trockenem Natriumäthylat und Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (MERLING, WELDE, *A.* 366, 140). — Kp: 154–156°.

Nitril  $C_6H_7N = (CH_3)_2C : C(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus dem 2,3-Dimethylbutanol-(2)-nitril-(1) durch Destillieren über Phosphor-pentoxyd, sowie aus dem bei der Einw. von Phosphor-pentachlorid intermediär entstehenden  $(CH_3)_2CH \cdot CCl(CH_3) \cdot CN$  durch Destillation über festes Kaliumhydroxyd (HENRY, *C.* 1899 I, 195). — Farblose Flüssigkeit. Kp<sub>760</sub>: 155–157°. D<sub>18</sub>: 0,8447. Unlöslich in Wasser.

23. **Carbonsäure**  $C_6H_{10}O_2$ , unbekannter Konstitution. B. Aus der Säure  $C_6H_9O_2Cl_2$  (S. 338) mit Zink und Salzsäure (PINNER, *B.* 10, 1054). — Nadeln (aus Äther). Rautenförmige Blättchen (aus Ligroin). F: 39°. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Sublimiert nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

## 5. Carbonsäuren $C_7H_{12}O_2$ .

1. **Hepten-(1)-säure-(7),  $\epsilon$ -Hexylen- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_7H_{12}O_2 = CH_2 : CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 7-Amino-heptansäure-(1) und salpetriger Säure (WALLACH, *A.* 312, 207). — Kp: 225–227°. D<sub>17</sub>: 0,952. n<sub>D</sub>: 1,4425. — Bei der Oxydation mit Permanganat und darauf mit Dichromat und Schwefelsäure entsteht Adipinsäure.

2. **Hepten-(2)-säure-(1),  $\alpha$ -Hexylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha,\beta$ -Heptensäure**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -naphthensäureäthylester mit Chinolin auf 185°, Verseifen des Estergemisches (Kp<sub>12</sub>: 81–86°) mit Natronlauge und Behandeln der aus dem Calciumsalz regenerierten Rohsäure mit Schwefelsäure, wodurch beigemengte  $\beta,\gamma$ -Heptensäure in  $\gamma$ -Heptolacton  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO$  übergeführt wird

(RUPE, RONUS, LOTZ, *B.* 35, 4268). — Schwach nach höheren Fettsäuren riechendes Öl. Kp<sub>11,5</sub>: 120–122°; Kp<sub>760</sub>: 225–228°. D<sub>20</sub>: 0,9575. n<sub>D</sub>: 1,4488. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,5 \times 10^{-5}$ . — Wird von  $KMnO_4$  zu Valeriansäure oxydiert. —  $AgC_7H_{11}O_2$ . Amorph. Löslich in viel Wasser. —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2$ . Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

3. **Hepten-(2)-säure-(7),  $\delta$ -Hexylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\delta,\epsilon$ -Heptensäure,  $\gamma$ -Propenyl-buttersäure**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ . B. Bei der trocknen

Destillation von 3-Methylsäure-heptanol-(2)-säure-(7), neben Äthylidenadipinsäure, von welcher sie durch Übertreiben mit Wasserdampf getrennt wird (FICHTER, GULLY, *B.* 30, 2048). Man behandelt den entsprechenden Aldehyd, der bei der Belichtung von 1-Methylcyclohexanon-(2) in wäbr.-alkoholischer Lösung entsteht, mit überschüssiger Benzulsulfhydroxamsäure in alkoholischer Lösung und einer alkoholischen Kalilösung, versetzt die wäbr., mit Essigsäure neutralisierte Lösung des Kaliumsalzes der entstandenen Hydroxamsäure mit Kupferacetat und zersetzt das Kupfersalz mit verdünnter Schwefelsäure (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] 17 I, 183; *B.* 41, 1075). — Farbloses Öl. Kp: 222–224° (F., G.), 223° (C., S.). Flüchtig mit Wasserdampf (F., G.). — Liefert bei der Oxydation Essigsäure und Glutarsäure (C., S.). Bildet mit Brom in  $CS_2$  ein öliges Dibromid, mit konz. Bromwasserstoffsäure ein gleichfalls öliges Hydrobromid, das beim Kochen mit Wasser in  $\delta$ -Oxy- $\delta$ -nanthensäure übergeht (F., G.). Geht beim Aufkochen mit verdünnter Salzsäure zum Teil in das sehr unbeständige  $\delta$ -Heptolacton  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CO$  über (F., G.). —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + H_2O$ . Krystallisiert in glänzenden Blättchen (F., G.). — Das Silber- und Cadmiumsalz sind amorphe Niederschläge.

4. **Hepten-(3)-säure-(1),  $\beta$ -Hexylen- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Findet sich unter den Destillationsprodukten der Propylparacon-

säure  $C_3H_7 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$  (FITTIG, SCHMIDT, *A.* 255, 77). — Bleibt bei  $-18^\circ$  flüssig. Kp: 226–228° (korr.). — Verbindet sich mit konz. Bromwasserstoffsäure zu  $\gamma$ -Brom- $\delta$ -nanthensäure. —  $AgC_7H_{11}O_2$ . Käsiges Niederschlag. —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. —  $Ba(C_7H_{11}O_2)_2$ . Blättchen.

5. **2-Methylsäure-hexen-(1),  $\alpha$ -Hexylen- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Butyl-acrylsäure**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifen des Äthylesters mit Natronlauge, wobei sich ein Teil der Säure polymerisiert (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 778). — Erstarrungspunkt:  $-15^\circ$ . Kp<sub>10</sub>: 109–110°. Polymerisiert sich sehr leicht zu einer gummiähnlichen Masse (B., L., *Bl.* [3] 33, 778). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Hexanon-(2) und  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -äthyl-butyrolacton (B., L., *Bl.* [3] 33, 822). —  $NH_4C_7H_{11}O_2$ . Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $KC_7H_{11}O_2 + C_7H_{12}O_2$ . Blättchen (aus absolutem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in kaltem absolutem Alkohol. —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2$ . Krystalle. Schwer löslich in Wasser. —  $Cu(C_7H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$ . Dunkelgrünblaue Krystalle (aus verdünntem Alkohol).

Äthylester  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Phosphorpentoxyd auf  $\alpha$ -Butyl-hydracrylsäureäthylester in Gegenwart von Benzol; gleichzeitig bildet sich ein Polymerisationsprodukt der  $\alpha$ -Butyl-acrylsäure vom Schmelzpunkt  $270^\circ$  (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 778). — Kp:  $177^\circ$ . — Mit Cyanessigestern und Natriumäthylat entsteht  $\alpha$ -Butyl- $\alpha'$ -cyan-glutarsäurediäthylester.

Chlorid  $C_7H_{11}OCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot COCl$ . B. Aus  $\alpha$ -Butyl-acrylsäure und Phosphortrichlorid (BLAISE, LUTTRINGER, *Bl.* [3] 33, 779). — Kp<sub>13</sub>:  $58-59^\circ$ .

6. **2-Methyl-hexen-(2)-säure-(6),  $\delta$ -Methyl- $\gamma$ -amylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma$ , $\delta$ -Isoheptensäure**  $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Äthylester entsteht neben Lävulinsäureäthylester beim Erwärmen von Chloressigsäureäthylester mit der Natriumverbindung des Acetylmethylheptenons  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ ; man verseift mit alkoholischer Kalilauge (BARBIER, LÉSER, *Bl.* [3] 17, 751). Die Säure entsteht durch längere Einw. von alkohol. Kalilauge auf das Nitril  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$  (L., *C. r.* 128, 372). Beim Erhitzen von [Dimethylallyl]-malonsäure  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$  auf  $200^\circ$  (SSOLONINA, *Ж.* 33, 734; *C.* 1902 I, 629). Beim Erhitzen von [Dimethylallyl]-acetessigestern  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit Baryhydrat, neben Methylheptenon (S., *Ж.* 36, 972; *C.* 1905 I, 145). — Farblose Flüssigkeit. Kp:  $216^\circ$  bis  $218^\circ$  (B., L.; S.). D<sub>4</sub>: 0,9864 (S.). n: 1,45041 (S.). — Entfärbt eine 1%ige Lösung von Kaliumpermanganat (S.). —  $AgC_7H_{11}O_2$ . Amorphe weiße Masse. Löslich in heißem Wasser und Alkohol; schwer löslich in kaltem Wasser (S.). —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$ . Verliert das Krystallwasser bei  $110^\circ$  (S.). —  $Ba(C_7H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$  (S.). —  $Pb(C_7H_{11}O_2)_2 + 6H_2O$ . Amorphe Masse. Löslich in Äther (S.).

Äthylester  $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz und Äthyljodid in Alkohol (S., *Ж.* 33, 737; *C.* 1902 I, 629). Fernere Bildung s. bei der Säure. — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp:  $182-184^\circ$  (B., L., *Bl.* [3] 17, 751),  $182-185^\circ$

(S.).  $D^{\circ}$ : 0,928 (B., L.). — Liefert mit Nitrosylchlorid ein krystallinisches Additionsprodukt vom Schmelzpunkt  $75^{\circ}$  (S.).

Amid  $C_7H_{13}ON = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von alkoholischer Kalilauge auf 2-Methyl-octen-(2)-on-(6)-nitril-(8) (LÉSER, C. r. 128, 372). — Krystalle. F:  $85-86^{\circ}$ .

7. 2-Methyl-hexen-(3)-säure-(6),  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -amylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ , $\gamma$ -Isoheptylsäure,  $\beta$ , $\gamma$ -Isoheptensäure  $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (vgl. auch No. 17). B. Entsteht neben dem Isoheptolacton  $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$ , der Iso-

propylcitraconsäure und Isopropylitaconsäure bei langsamer Destillation von Isopropylparaconsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$ ; man versetzt das Destillat (1 Tl.) mit 6 Tln. Wasser, über-

sättigt schwach mit Soda, schüttelt mit Äther aus, entfernt aus der alkalischen Lösung den Äther durch Erwärmen, destilliert die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung im Dampfstrom. neutralisiert das Destillat mit Baryt und engt ein, wobei zunächst das Salz der Isopropylcitraconsäure krystallisiert, dessen Rest man durch Fällen mit Alkohol entfernt; man dampft die alkoholische Lösung zur Trockne ein und zersetzt das Bariumsulfat mit Salzsäure (FITTIG, ZANNER, A. 255, 91; FITTIG, FEURER, A. 283, 130). Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von  $\beta$ -Brom-isoamyllessigsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit 12 Tln. Wasser (F., F., A. 283, 142). In geringerer Menge neben viel  $\alpha$ , $\beta$ -Isoheptensäure bei der Destillation von  $\beta$ -Oxy-isoamyllessigsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder beim Kochen dieser Säure mit Natronlauge von 10% (F., F., A. 283, 146). Neben  $\beta$ -Oxy-isoamyllessigsäure bei der Verseifung des  $\beta$ , $\gamma$ -Isoheptensäurenitrils durch KOH (STRASSMANN, M. 18, 728). Neben Isoheptolacton bei der Verseifung des  $\beta$ , $\gamma$ -Isoheptensäurenitrils durch rauchende Salzsäure im geschlossenen Rohr (STR.). Neben  $\alpha$ , $\beta$ -Isoheptensäure beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Malonsäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Eisessig (SCHRYVER, Soc. 63, 1331, 1334) oder in Gegenwart von Piperidin (KNÖVENAGEL, D. R. P. 156560; C. 1905 I, 56). — Bleibt bei  $-20^{\circ}$  flüssig (F., Z.). Kp:  $217^{\circ}$  (korr.) (F., Z.), Kp:  $216-217^{\circ}$  (STR.). Löslich in 110 Tln. kaltem Wasser (F., Z.). — Bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung entstehen Oxalsäure und  $\beta$ , $\gamma$ -Dioxy-isoamyllessigsäure (FITTIG, SILBERSTEIN, A. 283, 269). Geht beim Kochen mit überschüssiger Salzsäure (F., Z., A. 255, 92) oder bei kurzem Erhitzen mit Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) (STR., M. 18, 728) in Isoheptolacton über. Mit bei  $0^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure entsteht  $\gamma$ -Brom-isoamyllessigsäure (F., Z., A. 255, 93). Liefert beim 30-stündigen Kochen mit überschüssiger 10%iger Natronlauge  $\alpha$ , $\beta$ -Isoheptensäure und  $\beta$ -Oxy-isoamyllessigsäure (F., F., A. 283, 132, 143). —  $AgC_7H_{11}O_2$ . Nadeln (aus heißem Wasser) (F., Z., A. 255, 93). —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (oder  $2H_2O$ ?). Prismen, erhalten durch Verdunsten der Lösung in der Kälte (F., Z., A. 255, 92). —  $Ba(C_7H_{11}O_2)_2$ . Schuppen oder Nadeln (F., Z.). Leicht löslich in Alkohol (F., F., A. 283, 131).

Nitril  $C_7H_{11}N = (CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Beim Erhitzen der aus Isovaleraldehyd und Cyanessigsäure entstehenden Säure  $C_8H_{11}O_2N$  (Syst. No. 179) auf  $100^{\circ}$  (STRASSMANN, M. 18, 726). — Wasserhelle Flüssigkeit.  $Kp_{18}$ :  $80^{\circ}$ . Kp:  $175^{\circ}$ . — Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff bei  $0^{\circ}$  das Nitril  $(CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CN$ . Wird durch 12-stündiges Kochen mit 10%iger wäbr. Kalilauge zu  $\beta$ , $\gamma$ -Isoheptensäure verseift; daneben entsteht  $\beta$ -Oxy-isoamyllessigsäure. Durch rauchende Salzsäure entsteht beim Erwärmen im Wasserbad (im geschlossenen Rohr)  $\beta$ , $\gamma$ -Isoheptensäure und Isoheptolacton (STR.).

8. 2-Methyl-hexen-(4)-säure-(6),  $\delta$ -Methyl- $\alpha$ -amylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\alpha$ , $\beta$ -Isoheptensäure  $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen eines Gemenges von Isovaleraldehyd, Natriumacetat und Eisessig auf  $180^{\circ}$  (FITTIG, B. 18, 1438). Beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Malonsäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Eisessig (SCHRYVER, Soc. 63, 1331, 1334) oder in Gegenwart von Piperidin (KNÖVENAGEL, D. R. P. 156560; C. 1905 I, 56) entsteht ein Gemisch von  $\alpha$ , $\beta$ -Isoheptensäure mit der  $\beta$ , $\gamma$ -Isoheptensäure. Entsteht neben  $\beta$ -Oxy-isoamyllessigsäure bei 30-stündigem Kochen von 1 Mol.-Gew.  $\beta$ , $\gamma$ -Isoheptensäure mit 10 Mol.-Gew. Natronlauge von 10% (FITTIG, FEURER, A. 283, 132). Entsteht neben anderen Verbindungen bei mehrstündigem Kochen von  $\beta$ -Brom-isoamyllessigsäure mit Wasser (F., F., A. 283, 141). Entsteht neben kleinen Mengen  $\beta$ , $\gamma$ -Isoheptensäure bei der Destillation der  $\beta$ -Oxy-isoamyllessigsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder beim Kochen dieser Säure mit 10%iger Natronlauge (F., F., A. 283, 146). — Kryställchen (aus Wasser). F:  $16,5^{\circ}$  (FITTIG, FEURER, A. 283, 133). Kp:  $227-228^{\circ}$

(geringe Zersetzung) (F., F.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (FITTIG, B. 16, 1438). Schwerer löslich in Wasser als  $\beta$ - $\gamma$ -Isoheptensäure (F., F., A. 283, 133). In allen Verhältnissen löslich in Alkohol usw. — Wird beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert. Mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure entsteht  $\beta$ -Brom-isoamylessigsäure. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen  $\beta$ -Oxy-isoanthensäure und  $\beta$ - $\gamma$ -Isoheptensäure (F., F., A. 283, 148). Bei der Oxydation mit alkalischer  $KMnO_4$ -Lösung entstehen Oxalsäure und  $\alpha$ - $\beta$ -Dioxy-isoamylessigsäure (FITTIG, SILBERSTEIN, A. 283, 279). —  $AgC_7H_{11}O_2$ . Käsiges Niederschlag; glänzende Blättchen (aus Wasser) (F., F., A. 283, 137). —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$ . Seideglänzende Nadeln. Leichter löslich in kaltem Wasser als in heißem (F., F.). —  $Ba(C_7H_{11}O_2)_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$ . Stark glänzende Blättchen und Nadeln (aus Wasser bei 0–10°) (F., F.).

9. **3-Methyl-hexen-(1)-säure-(6)(?),  $\gamma$ -Methyl- $\delta$ -amylen- $\alpha$ -carbonsäure(?)**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?). B. Man behandelt den entsprechenden Aldehyd, der bei der Belichtung von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) in wäbr. Alkohol entsteht, mit Benzolsulfonylhydroxylamin und Alkali und zerlegt die so entstandene Hydroxamsäure  $C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  durch Schwefelsäure (CIAMICIAN, SILBER, R. A. L. [5] 17 I, 185; B. 41, 1078). —  $AgC_7H_{11}O_2$ .

10. **3-Methyl-hexen-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -amylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -propyl-acrylsäure**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$ . B. Aus ihrem Nitril (s. u.) durch Digerieren mit alkoholischer Schwefelsäure und darauf folgende Verseifung des entstandenen Esters (GARDNER, HAWORTH, Soc. 95, 1963). Beim Destillieren von  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -propyl-äthylmilchsäure  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit verdünnter Schwefelsäure (REFORMATSKI, Ж. 22, 52). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 222–225° (G., H.). — Die alkalische Lösung entfärbt sofort  $KMnO_4$  (G., H.). —  $NaC_7H_{11}O_2$  (R.). —  $Ba(C_7H_{11}O_2)_2$ . Gummiartig (R.).

Nitril  $C_7H_{11}N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CN$ . B. Man setzt Methylpropylketon mit Natriumcyanessigester in absolutem Alkohol unter Kühlung um, löst in Wasser, säuert mit Salzsäure an, nimmt das Reaktionsprodukt mit Äther auf, schüttelt die ätherische Lösung mit Soda aus, säuert die Sodalösung mit Salzsäure an und destilliert das erhaltene Öl unter vermindertem Druck (GARDNER, HAWORTH, Soc. 95, 1963). — Farbloses Öl. Kp<sub>30</sub>: 95–96°.

11. **3-Methylsäure-hexen-(2),  $\beta$ -Hexylen- $\gamma$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Propyl-croton-säure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -propyl-acrylsäure**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH_3$  (vgl. auch No. 13).

2-Chlor-3-methylsäure-hexen-(2),  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -hexylen- $\gamma$ -carbonsäure,  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -propyl-croton-säure  $C_7H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CCl \cdot CH_3$ . B. Der Äthylester entsteht aus  $\alpha$ -Propyl-acetessigester und Phosphorpentachlorid; man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge (DEMARÇAY, C. r. 84, 1089; B. 10, 1177). — Nicht unzersetzt siedendes Öl. Bleibt bei –28° flüssig.

12. **3-Methylsäure-hexen-(3),  $\gamma$ -Hexylen- $\gamma$ -carbonsäure,  $\alpha$ , $\beta$ -Diäthyl-acrylsäure**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (vgl. auch No. 13). B. Durch 24-stündiges Kochen von  $\alpha$ -Propenyl-buttersäure  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  mit 20%iger Natronlauge (FICHTER, OBLADEN, B. 42, 4705). — Öl, das im Kohlendioxyd-Schnee erstarrt. Schmilzt unter 0°. Kp<sub>15</sub>: 120°. In Wasser sehr wenig löslich. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $2,05 \times 10^{-5}$  (F., O.; F., MÜLLER, A. 348, 258). —  $Ba(C_7H_{11}O_2)_2 + H_2O$ . Nadelchen (aus Wasser) (F., O.).

13. **3-Methylsäure-hexen-(3),  $\alpha$ , $\beta$ -Diäthyl-acrylsäure oder 3-Methylsäure-hexen-(2),  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -propyl-acrylsäure** oder Gemisch beider  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH_3$  oder Gemisch beider (vgl. auch No. 11 und No. 12). B. Bei 48-stündiger Einw. von 2 Mol.-Gew. siedender 10%iger Pottaschelösung auf 1 Mol.-Gew. des Ketons oder Ketongemisches  $C_7H_{12}OCl_2$  (Bd. I, S. 700, No. 5), welches durch Anlagerung von  $HClO$  an Äthyl-propyl-acetylen entsteht (FAWORSKI, J. pr. [2] 51, 561). — Erstarrt nicht bei –20°. Kp: 215–218°. —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2$  (bei 100°).

14. **3-Methyl-hexen-(4)-säure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -amylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Propenyl-buttersäure**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyliden-glutarsäure  $CH_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  auf  $170^\circ$  bis  $180^\circ$  oder beim Erwärmen von deren Hydrobromid, der  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -bromäthyl-glutarsäure, mit Wasser (v. PECHMANN, B. 33, 3340). — Flüssig. Kp:  $209-210^\circ$ . Schwer löslich in Wasser.

15. **3-Methylsäure-hexen-(4),  $\delta$ -Hexylen- $\gamma$ -carbonsäure,  $\alpha$ -Propenyl-buttersäure**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Neben Xeronsäureanhydrid beim Destillieren von Methyl-äthyl-paraconsäure  $CH_3 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot C_2H_5$  unter ge-

wöhnlichem Druck (FICHTER, OBLADEN, B. 42, 4705). — Öl.  $K_{p12}$ :  $116^\circ$ . Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $3,39 \times 10^{-5}$  (F., O.; F., MÜLLER, A. 348, 258). — Lagert sich beim Kochen mit 20%iger Natronlauge zum Teil in  $\alpha, \beta$ -Diäthyl-acrylsäure  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$  um (F., O.). Bei der Behandlung mit 62%iger Schwefelsäure entsteht Äthylvalerolacton  $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_2H_5$  (F., O.).

16. **3-Methylsäure-hexen-(5),  $\epsilon$ -Hexylen- $\gamma$ -carbonsäure, Äthyl-allylessigsäure**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Äthylallylmalonsäure auf  $150^\circ$  (HJELT, B. 29, 1856). — Kp:  $208^\circ$ . Wandelt sich beim Kochen mit Schwefelsäure (1 Vol.  $H_2SO_4$  + 1 Vol. Wasser) in das Äthyl-valerolacton  $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_2H_5$  um.

Äthylester  $C_9H_{16}O_2 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Beim 5-stündigen Erwärmen einer Lösung von Äthylallylessigsäure in 3%iger alkoholischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade (PERKIN, PICKLES, Soc. 87, 659). — Farbloses Öl. Kp:  $166-167^\circ$ . — Mit Methylmagnesiumjodid in Äther entsteht das Carbinol  $CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (Bd. I, S. 450, No. 9).

17. **Carbonsäure**  $C_7H_{12}O_2 = C_6H_{11} \cdot CO_2H$ . [Möglicherweise identisch mit der unter No. 7 aufgeführten 2-Methyl-hexen-(3)-säure-(6).] B. Beim Verseifen des aus 1-Methyl-cyclohexanoxim-(3) durch Phosphorpentoxyd entstehenden Nitrils mit Natriumäthylat (WALLACH, A. 309, 8). — Öl. Kp:  $219-222^\circ$ ;  $K_{p12}$ :  $120-121^\circ$ .  $D_{22}^{25}$ : 0,943.  $n_D^{25}$ : 1,44204. — Beim Erwärmen mit dem gleichen Volum bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure oder mit Schwefelsäure (1 Vol. Säure + 1 Vol. Wasser) entsteht ein Lacton  $C_7H_{12}O_2$  vom  $K_{p_{ac}}$ :  $116-120^\circ$ . —  $AgC_7H_{11}O_2$ . —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Schwerer löslich in heißem als in kaltem Wasser.

Amid  $C_7H_{13}ON = C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man führt die Säure durch Phosphorthrichlorid in das Chlorid über und behandelt dieses mit bei  $0^\circ$  gesättigtem Ammoniak (WALLACH, A. 309, 9). — Blättchen. F:  $68-70^\circ$ .

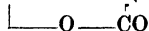
18. **3-Äthyl-penten-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta, \beta$ -Diäthyl-acrylsäure**  $C_7H_{12}O_2 = (C_2H_5)_2C : CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Destillieren von  $\beta, \beta$ -Diäthyl-äthylenmilchsäure  $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit verdünnter Schwefelsäure (REFORMATSKI, Z. 22, 56; FICHTER, KIEFER, BERNOULLI, B. 42, 4712). Der Äthylester entsteht beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom- $\beta, \beta$ -diäthyl-propionsäureäthylester mit Chinolin auf  $180^\circ$ ; man verseift den Ester zur Säure (FICHTER, KIEFER, BERNOULLI, B. 42, 4713). — Flüssig (R.). Kp:  $217-218^\circ$  (F., K., B.). — Geht beim Kochen mit 62%iger Schwefelsäure in Äthyl-valerolacton  $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_2H_5$  [unter intermediärer Bildung von  $CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot$

$CH_2 \cdot CO_2H$ ] über (F., K., B.). —  $NaC_7H_{11}O_2$  (bei  $100^\circ$ ) (R.). —  $AgC_7H_{11}O_2$ . Schwer lösliche Blättchen (R.). —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2$ . Rinden. Leicht löslich in Wasser (R.).

Äthylester  $C_9H_{16}O_2 = (C_2H_5)_2C : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe bei der Säure. — Kp:  $187^\circ$  bis  $188^\circ$  (FICHTER, KIEFER, BERNOULLI, B. 42, 4713).

Nitril  $C_7H_{11}N = (C_2H_5)_2C : CH \cdot CN$ . B. Aus  $\beta, \beta$ -Diäthyl- $\alpha$ -cyan-acrylsäure durch Destillation (GARDNER, HAWORTH, Soc. 95, 1965). — Farbloses Öl.  $K_{p_{ac}}$ :  $90^\circ$ .

19. **2,2-Dimethyl-penten-(3)-säure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -amylen- $\beta$ -carbon-säure, Dimethyl-propenyl-essigsäure**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Destillation von *trans*- $\alpha$ - $\gamma$ -Trimethyl-glutaconsäure  $HO_2C \cdot C(CH_3) : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (PERKIN, A. SMITH, *Soc.* 83, 778). Durch Erhitzen der beiden stereoisomeren  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ - $\gamma$ -trimethyl-glutarsäuren, neben *cis*- $\alpha$ - $\gamma$ -Trimethyl-glutaconsäureanhydrid (PERKIN, SMITH, *Soc.* 85, 158). Der Äthylester entsteht bei der Einw. von Phosphorpentoxyd auf  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -dimethyl-valeriansäure-äthylester; man verseift mit alkoholischem Kali (BLAISE, COURTOT, *C. r.* 141, 724; COURTOT, *Bl.* [3] 35, 219). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. *F.*: gegen  $-17^\circ$  (C.). *Kp.*:  $213^\circ$  (P., S.);  $Kp_{24}$ :  $119^\circ$  (C.). — Geht bei der Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff selbst bei  $0^\circ$  in Brom-dimethylvalerolacton  $CH_3 \cdot CH \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2$  über (P., S., *Soc.* 85, 159; C., *Bl.* [3] 35, 219). Bildet bei der Einw.



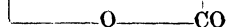
von Jod auf die Lösung des Natriumsalzes Joddimethylvalerolacton  $CH_3 \cdot CH \cdot CHI \cdot C(CH_3)_2$   
 $\begin{array}{c} \text{O—CO} \end{array}$   
 (BOUGAULT, *A. ch.* [8] 14, 166). Fixiert HI unter Bildung von  $\gamma$ -Jod- $\alpha$ -dimethyl-valeriansäure, die leicht in Dimethylvalerolacton übergeht (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] 35, 584). Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure glatt in Dimethylvalerolacton über (PERKIN, *Soc.* 85, 158; BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] 35, 584). —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser zum Teil im Vakuum, völlig bei  $110^\circ$  (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 219). —  $Zn(C_7H_{11}O_2)_2$ . Nadeln aus Alkohol. Unlöslich in Wasser (C.). —  $Pb(C_7H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol), unlöslich in Wasser (C.).

Äthylester  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Esterifizierung der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure (C., *Bl.* [3] 35, 220). Fernere Bildung s. o. bei der Säure. — Farblose bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. *Kp.*:  $162^\circ$ . — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2,2-Dimethyl-penten-(3)-ol-(1).

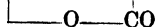
Chlorid  $C_7H_{11}OCl = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$ . *B.* Aus der Säure durch Phosphor-trichlorid (C., *Bl.* [3] 35, 220). — Bewegliche Flüssigkeit von stechem Geruch. *Kp.*:  $56^\circ$ .

Amid  $C_7H_{13}ON = CH_3 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Chlorid und  $NH_3$ -Gas in ätherischer Lösung (COURTOT, *Bl.* [3] 35, 221). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). *F.*:  $88^\circ$ . Löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

20. **2,3-Dimethyl-penten-(2)-säure-(5),  $\beta$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\beta$ -butylen- $\alpha$ -carbon-säure, Teracrylsäure**  $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2C : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch trockne Destillation der Terpenylsäure  $(CH_3)_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2$  (FITTIG, KRAFFT, *A.* 208, 79;



vgl. AMTHOR, MÜLLER, *J. pr.* [2] 42, 388; MAHLA, TIEMANN, *B.* 29, 932). — *Darst.* Man destilliert je 30 g Terpenylsäure ziemlich langsam, läßt das Destillat einen Tag lang stehen, gießt es von der auskrystallisierten Terpenylsäure ab, verdünnt mit 4–5 Vol. Wasser, übersättigt mit Pottasche, entfernt durch Ausschütteln mit Äther ein indifferentes Öl, säuert dann die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und destilliert, sättigt das Destillat mit Calciumcarbonat und zerlegt das erhaltene Calciumsalz durch Salzsäure (gleiche Volume konz. Säure und Wasser) (F., K., *A.* 208, 79). — Flüssig; riecht nach Valeriansäure und Capronsäure, doch angenehmer (F., K., *A.* 208, 82). *Kp.*:  $218^\circ$  (korr.). Erstarrt nicht im Kältegemisch. Leichter als Wasser. Wenig löslich in Wasser. Verbindet sich sofort mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu einer Säure  $C_7H_{13}O_2Br$ , die aber schon nach einigen Stunden in HBr und das Dimethylvalerolacton  $(CH_3)_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$  zerfällt (F., K., *A.*



208, 87; vgl. MAHLA, TIEMANN, *B.* 29, 932). Absorbiert Brom in Schwefelkohlenstoff-Lösung lebhaft (F., K.). Liefert beim Schmelzen mit Kali wesentlich Essigsäure (F., K.). —  $AgC_7H_{11}O_2$ . Nadeln (aus heißem Wasser) (F., K.). —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$ . Scheidet sich, beim langsamen Verdunsten, in langen Nadeln oder Prismen ab. Verdunstet man die Lösung des Salzes auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein wasserärmeres Salz in undurchsichtigen Massen aus, das sich beim Erkalten, wenn nicht zu weit abgedampft war, wieder völlig löst. Im anderen Falle löst sich nur ein Teil des Niederschlages, und der Rest wandelt sich in 24 Stunden in das krystallisierte Salz mit  $5H_2O$  um. Dieses ist in kaltem Wasser leicht löslich (F., K.).

Äthylester  $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2C : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Sättigen der alkoholischen Lösung von Teracrylsäure mit Chlorwasserstoff (AMTHOR, *Ar.* 218, 366). — Obstartig riechende Flüssigkeit. *Kp.*:  $189$ – $191^\circ$  (korr.).

21. **2-Methyl-3-methylsäure-penten-(2),  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -amylen- $\gamma$ -carbon-säure,  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -äthyl-acrylsäure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-crotonsäure**  $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2C:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_3$ . B. Durch Verseifen ihres Äthylesters (BLAISE, MAIRE, A. ch. [8] 15, 573). —  $K_{p_{10}}$ : 100°.

Äthylester  $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CH_3$ . B. Durch allmählichen Zusatz von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -äthyl-isovaleriansäure-äthylester zu einer Suspension der halben Gewichtsmenge Phosphorpentoxyd in Benzol (BLAISE, MAIRE, A. ch. [8] 15, 573). — Flüssigkeit von ziemlich angenehmem Geruch. Kp: 167°.

Chlorid  $C_7H_{11}OCl = (CH_3)_2C:C(COCl)\cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure durch Thionylchlorid oder Phosphortrichlorid (BLAISE, MAIRE, A. ch. [8] 15, 573). —  $K_{p_{13}}$ : 49°. — Liefert bei der Einw. von Äthylzinkjodid 2-Methyl-3-äthyl-hexen-(2)-on-(4).

22. **2-Methyl-3-methylsäure-penten-(3),  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -amylen- $\gamma$ -carbon-säure,  $\alpha$ -Isopropyl-crotonsäure**  $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C(CO_2H):CH\cdot CH_3$ .

4-Chlor-2-methyl-3-methylsäure-penten-(3),  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -isopropyl-crotonsäure  $C_7H_{11}O_2Cl = (CH_3)_2CH\cdot C(CO_2H):CCl\cdot CH_3$ . B. Der Äthylester entsteht aus  $\alpha$ -Isopropyl-acetessigsäure-äthylester und Phosphorpentachlorid; man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge (DEMARÇAY, C. r. 84, 1089; B. 10, 1178). — Öl, nicht unzersetzt flüchtig; erstarrt bei  $-25^\circ$ .

23. **2,4-Dimethyl-penten-(2)-säure-(1),  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -amylen- $\beta$ -carbon-säure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropyl-acrylsäure**  $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO_2H$ . B. Äquimolekulare Mengen propionsaures Natrium, Isobutyraldehyd und Propionsäure werden im Einschmelzrohr 30 Stunden auf 190–200° erhitzt (KIETREIBER, M. 19, 727). Durch Destillation der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropyl-äthylenmilchsäure  $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$  mit Schwefelsäure (1:4) (POSPJECHOW, Z. 29, 424; C. 1897 II, 572). Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds an der Luft (M. KOHN, M. 22, 52). Durch Verseifung des entsprechenden Nitrils mit Schwefelsäure oder wäbr. Kalilauge (M. Ko., M. 22, 48, 50). — Farblose ölige Flüssigkeit von schwach brenzlichem Geruch, in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrend (KIE.).  $K_{p_{15}}$ : 115–116° (KIE.);  $K_{p_{20}}$ : 121–122°;  $K_{p_{24}}$ : 212° (M. Ko.). Flüchtig mit Wasserdämpfen (POSPJECHOW). — Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bei 0° entsteht  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropyl-glycerinsäure  $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$  (KIE., M. 19, 733; M. Ko., M. 22, 48). —  $AgC_7H_{11}O_2$ . Rein weißer, krystallinischer Niederschlag, löslich in viel heißem Wasser (KIE.). —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$ . Federförmige Krystalle, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser (KIE.). —  $Ba(C_7H_{11}O_2)_2$ . Blättrige Krystallmasse (KIE.).

Nitril  $C_7H_{11}N = (CH_3)_2CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CN$ . B. Aus dem Oxim des  $\alpha$ -Isobutyliden-propionaldehyds  $(CH_3)_2CH\cdot CH:C(CH_3)\cdot CHO$  durch Essigsäureanhydrid bei 180° (M. KOHN, M. 22, 45). — Kp: 162–164°;  $K_{p_{18}}$ : 62–64°.

24. **4-Methyl-2-methylsäure-penten-(1),  $\delta$ -Methyl- $\alpha$ -amylen- $\beta$ -carbon-säure,  $\alpha$ -Isobutyl-acrylsäure**  $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation des  $\alpha$ -Isobutyl-acroleins mit Silberoxyd in Gegenwart von Kalkmilch (SOMMELET, A. ch. [8] 9, 567; Bl. [4] 1, 414). — Farbloses Öl.  $K_{p_{26}}$ : 118–120°. — Bildet ein öliges Dibromid. — Silbersalz. Weißer, am Licht sich schwärzender, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag. — Bleisalz. Weiße Prismen, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser.

25. **3,3-Dimethyl-penten-(1)-säure-5,  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -butylen- $\alpha$ -carbon-säure,  $\beta$ -Vinyl-isovaleriansäure**  $C_7H_{12}O_2 = CH_2:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifen des Äthylesters (BLANC, C. r. 145, 80; Bl. [4] 1, 1246). — Öl.  $K_{p_{12}}$ : 112–115°. — Wird vom Kaliumpermanganat in kalter alkalischer Lösung sofort der Hauptmenge nach zu asymm. Dimethylbernsteinsäure oxydiert.

Äthylester  $C_9H_{16}O_2 = CH_2:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ . B. In geringer Menge aus  $\delta$ -Brom- $\beta,\beta$ -dimethyl-valeriansäureäthylester bei der Einw. von Natriummalon- oder Natriummethylmalonsäurediäthylester (BLANC, C. r. 145, 80; Bl. [4] 1, 1246; [4] 3, 300). —  $K_{p_2}$ : 90°.

Amid  $C_7H_{13}ON = CH_2:CH\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH_2$ . F: 98° (BLANC, C. r. 145, 80; Bl. [4] 1, 1246).

26. **Carbonsäure**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Natriumamalgame aus der durch Behandlung des flüssigen Tetrachlor-1.3-dimethyl-cyclopenten-(x)-ons-(4) mit Natronlauge erhaltenen Säure  $C_7H_4O_4Cl_2$  (Syst. No. 164) (ZINCKE, FRANCKE, A. 296, 210). — Öl. — Addiert Brom. Liefert, mit Wasser gekocht, ein bei 47–48° schmelzendes Lacton. —  $AgC_7H_{11}O_2$ . Weißer Niederschlag.

27. **2.2.3-Trimethyl-buten-(3)-säure-(1),  $\beta$ - $\gamma$ -Dimethyl- $\gamma$ -butylen- $\beta$ -carbonsäure,  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethyl- $\alpha$ -isopropenyl-essigsäure**  $C_7H_{12}O_2 = CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch 5–6-stündiges Erhitzen des Äthylesters mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade (COURTOT, Bl. [3] 35, 299). — Sehr hygroskopische Krystalle. *F.*: 35°. *Kp*<sub>20</sub>: 117°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Methylisopropylketon,  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ - $\beta$ -trimethyl-butyrolacton  $CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)_2$  und Trimethyläpfelsäure (C.).

$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CO} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$

Lagert leicht HBr und HI an zu  $\beta$ -Brom-, bezw.  $\beta$ -Jod- $\alpha$ - $\beta$ -trimethyl-buttersäure (BLAISE, COURTOT, Bl. [3] 35, 585). Addiert in Schwefelkohlenstofflösung 2 Atome Brom unter Bildung von  $\beta$ - $\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ - $\beta$ -trimethyl-buttersäure (C.). Liefert bei der Einw. von Schwefelsäure Tetramethyläthylen unter intermediärer Bildung von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ - $\alpha$ -dimethyl-isovaleriansäure (BL., C.). —  $Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$ . Krystalle (aus Wasser) (C.). —  $Ba(C_7H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$ . Krystalle (aus Wasser) (C.). —  $Pb(C_7H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$ . Nadeln (aus verdünntem Alkohol), schwer löslich in Wasser (C.).

**Methylester**  $C_8H_{14}O_2 = CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Esterifizierung der freien Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (COURTOT, Bl. [3] 35, 301). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. *Kp*: 148°.

**Äthylester**  $C_9H_{16}O_2 = CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von 25 g Phosphorpentoxyd auf 50 g  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ - $\alpha$ -dimethyl-isovaleriansäureäthylester  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  in Gegenwart von 50 g Benzol (BLAISE, COURTOT, C. r. 141, 724; COURTOT, Bl. [3] 35, 299). — Bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. *Kp*: 161° (C.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2.2.3-Trimethyl-buten-3-ol-(1) (C., Bl. [3] 35, 302).

**Chlorid**  $C_7H_{11}OCl = CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot COCl$ . *B.* Aus der Säure durch  $PCl_3$  (C., Bl. [3] 35, 301). — Bewegliche Flüssigkeit von stechendem, unangenehmem Geruch. *Kp*<sub>30</sub>: 60°.

**Amid**  $C_7H_{13}ON = CH_2 : C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Chlorid und gasförmigem Ammoniak in Gegenwart von Äther (COURTOT, Bl. [3] 35, 301). — Blättchen (aus Äther). *F.*: 107–108°. Schwer löslich in Äther.

**4-Brom-2.2.3-trimethyl-buten-(3)-säure-(1), Dimethyl-bromisopropenyl-essigsäure**  $C_7H_{11}O_2Br = CHBr : C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von  $\beta$ - $\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ - $\beta$ -trimethyl-buttersäuremethylester mit 20%iger Kalilauge (BLAISE, COURTOT, Bl. [3] 35, 996). — Krystalle aus Petroläther. *F.*: 59°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Auflösen in etwas Pottaschelösung und Erhitzen der Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd im geschlossenen Rohr auf 150° geringe Mengen 2.2.3-Trimethyl-butanal-(4)-säure-(1)  $CHO \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .

**Methylester**  $C_8H_{13}O_2Br = CHBr : C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Destillation des  $\beta$ - $\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ - $\beta$ -trimethyl-buttersäuremethylesters unter gewöhnlichem Druck (BLAISE, COURTOT, Bl. [3] 35, 996). — Ziemlich bewegliche Flüssigkeit. *Kp*<sub>19</sub>: 104°.

## 6. Carbonsäuren $C_8H_{14}O_2$ .

1. **Octen-(2)-säure-(1),  $\alpha$ -Heptylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -*n*-Amyl-acrylsäure**  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

**Octen-(2)-nitril-(1),  $\beta$ -*n*-Amyl-acrylsäurenitril**  $C_8H_{13}N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH : CH \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. von Phosphorpentoxyd auf Onantholhydrocyanid (HENRY, C. 1898 II, 663). — Farblose, unangenehm schmeckende Flüssigkeit. *Kp*<sub>760</sub>: 197–200°. *D*<sub>16</sub>: 0,8318. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

**Methylester der 3-Chlor-octen-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -heptylen- $\alpha$ -carbonsäuremethylester,  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -*n*-amyl-acrylsäuremethylester**  $C_9H_{15}O_2Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CCl : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei Einw. von Chlorwasserstoff auf die methylalkoholische Lösung der *n*-Amyl-propionsäure (MOUREU, DELANGE, C. r. 132, 989). — *Kp*<sub>17</sub>: 120°.

**Äthylester der 3-Chlor-octen-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -heptylen- $\alpha$ -carbonsäure-äthylester,  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -n-amylyl-acrylsäure-äthylester**  $C_{10}H_{17}O_2Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CCl : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man sättigt die Lösung von n-Amyl-propionsäure in Alkohol mit Chlorwasserstoff (M., D., C. r. 132, 989; Bl. [3] 29, 677). — Öl.  $K_{p_{12}}$ : 123–128°. — Wird durch alkoholisches Kali zu einer Säure verseift, welche bei der Destillation Methyl-n-amylyl-keton liefert.

**2. 2-Methyl-hepten-(3)-säure-(7),  $\epsilon$ -Methyl- $\gamma$ -hexylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma,\delta$ -Isooctensäure**  $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure (Syst. No. 964) auf 200–240°, neben Isooctolacton  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$  (Syst. No. 2459) (FROMM, B. 31, 2031; F., LISCHKE, B. 33, 1203). — Flüssig. Kp: 231–233° (F., L.). Unlöslich in Wasser (F., L.). — Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Bernsteinsäure, Oxalsäure und Oxyisobuttersäure (?) (F., L.).

**3. 2-Methyl-hepten-(4)-säure-(7),  $\epsilon$ -Methyl- $\beta$ -hexylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta,\gamma$ -Isooctensäure**  $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Destillation von Isobutylparaconsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2$  (Syst. No. 2619), neben

Isobutylitaconsäure  $C_4H_8 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , Isooctolacton  $C_4H_8 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2$

(FITTIG, SCHNEEGANS, A. 255, 103) und dem Anhydrid der Isobutylcitraconsäure  $C_4H_8 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$  (FITTIG, WEIL, A. 283, 279). In geringer Menge beim Kochen von  $\alpha,\beta$ -Isooctensäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  mit Natronlauge (F., W., A. 283, 290). Bei 4-stündigem Kochen von 2 g  $\beta$ -Brom-isooctylsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit 30–40 g Wasser, neben anderen Verbindungen (F., W., A. 283, 286). Beim Kochen von  $\beta$ -Oxy-isooctylsäure mit Natronlauge, neben  $\alpha,\beta$ -Isooctensäure (F., W., A. 283, 289). — Flüssig. Kp: 231–232° (F., SCH., A. 255, 103). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (F., SCH.). Fast unlöslich in Wasser (F., SCH.). — Verbindet sich mit Bromwasserstoff zu  $\gamma$ -Brom-isooctylsäure (F., SCH., A. 255, 105). Liefert beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Isooctolacton (F., W., A. 283, 287, 289, 291). Beim Kochen mit Natronlauge entstehen  $\alpha,\beta$ -Isooctensäure und  $\beta$ -Oxy-isooctylsäure (F., W., A. 283, 282). Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  werden Oxalsäure, das Lacton der  $\beta,\gamma$ -Dioxy-isooctylsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2$  und etwas Isovaleraldehyd gebildet (F., DE Vos, A. 283,

291). —  $AgC_8H_{13}O_2$ . Flockiger Niederschlag, löslich in siedendem Wasser (F., SCH., A. 255, 104). — Calciumsalz. Nadeln (F., W., A. 283, 284). —  $Ba(C_8H_{13}O_2)_2$ . Krystallhaut, in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem, in Alkohol schwer löslich (F., SCH.). —  $Zn(C_8H_{13}O_2)_2$ . Flockiger Niederschlag (F., SCH.).

**5-Brom-2-methyl-hepten-(4)-säure-(7),  $\beta$ -Brom- $\epsilon$ -methyl- $\beta$ -hexylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Brom- $\beta,\gamma$ -isooctensäure**  $C_8H_{13}O_2Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim gelinden Erwärmen von Isobutylitaconsäuredibromid  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit Wasser (FITTIG, KRAENCKER, A. 331, 145, 147). — Krystalle. F: 14–15°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Chloroform. — Bei der Einw. von Natriumamalgam entsteht  $\beta,\gamma$ -Isooctensäure.

**4. 2-Methyl-hepten-(5)-säure-(7),  $\epsilon$ -Methyl- $\alpha$ -hexylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Isoamyl-acrylsäure,  $\alpha,\beta$ -Isooctensäure**  $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 30-stündigem Kochen von 1 Mol.-Gew.  $\beta,\gamma$ -Isooctensäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit 10 Mol.-Gew. 15%iger Natronlauge, neben  $\beta$ -Oxy-isooctylsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (FITTIG, WEIL, A. 283, 282). Bei 4-stündigem Kochen von 2 g  $\beta$ -Brom-isooctylsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit 30–40 g Wasser, neben anderen Verbindungen (F., W., A. 283, 286). Beim Kochen von  $\beta$ -Oxy-isooctylsäure mit Natronlauge, neben  $\beta,\gamma$ -Isooctensäure (F., W., A. 283, 289). — Öl. Erstarrt bei –18°; F: +3°; Kp: 239–240°; leicht mit Wasserdampf flüchtig; sehr wenig löslich in Wasser (F., W.). — Mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure entsteht  $\beta$ -Brom-isooctylsäure (F., W.). Geht beim Kochen mit Natronlauge teilweise in  $\beta,\gamma$ -Isooctensäure und  $\beta$ -Oxy-isooctylsäure über (F., W.). Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehen Oxalsäure und  $\alpha,\beta$ -Dioxy-isooctylsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (F., DE Vos, A. 283, 295). —  $AgC_8H_{13}O_2$ . Käsiges Niederschlag (F., W., A. 283, 285). —  $Ca(C_8H_{13}O_2)_2 + H_2O$ . Blättchen (F., W., A. 283, 283). —  $Ba(C_8H_{13}O_2)_2$  (getrocknet). Krystalle (aus verdünntem Alkohol).

5. **4-Methylsäure-hepten-(1),  $\alpha$ -Heptylen- $\delta$ -carbonsäure, Propyl-allyl-essigsäure**  $C_8 H_{14} O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Destillation von Propylallylmalonsäure (HJELT, B. 29, 1856). — Kp: 218—221°.

6. **4-Methylsäure-hepten-(2),  $\beta$ -Heptylen- $\delta$ -carbonsäure**  $C_8 H_{14} O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2 H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Der Äthylester entsteht aus  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -propyl-n-valeriansäureäthylester  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2 H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  oder [neben geringen Mengen von stabilem  $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -propyl-acrylsäureäthylester (s. u.)] aus  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -propyl-n-valeriansäure-äthylester  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2 H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  durch Einw. von  $P_2 O_5$  in Benzol; man verseift denselben (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 135, 136). — Flüssig. Erstarrt selbst bei  $-80^\circ$  noch nicht.  $Kp_{10}$ : 120—121°. — Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Methylpropylbutyrolacton

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_3 H_7 \\ O \text{---} CO \end{array}$$

Äthylester  $C_{10} H_{18} O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2 H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Siehe oben bei der Säure. — Kp: 76—78° (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 136).

Chlorid  $C_8 H_{13} OCl = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(COCl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der Säure und Phosphortrichlorid (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 137). — Flüssig.  $Kp_{10}$ : 66—67°.

7. **4-Methylsäuren-hepten-(3),  $\gamma$ -Heptylen- $\delta$ -carbonsäuren,  $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -propyl-acrylsäuren**  $C_8 H_{14} O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2 H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

a) **Stabile  $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -propyl-acrylsäure von Blaise, Bagard**  $C_8 H_{14} O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2 H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch 2-stündiges Erhitzen von  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -propyl-n-valeriansäureäthylester mit Diäthylanilin und Verseifen des resultierenden ungesättigten Esters, neben wenig der labilen Säure und etwas Propyl-propenyl-essigsäure (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 138). Durch Einw. von Phosphortrichlorid auf die labile Säure und Zersetzung des gebildeten Chlorids durch wäbr. Pyridinlösung (BL., BAG., A. ch. [8] 11, 139). — Krystalle (aus Petroläther). F: 36°.

Äthylester  $C_{10} H_{18} O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2 H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der Säure und absolutem Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 139). Fernere Bildung s. auch oben bei der Säure. — Flüssig.  $Kp_{10}$ : 83°.

Chlorid  $C_8 H_{13} OCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(COCl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der Säure und Phosphortrichlorid (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 140). — Flüssig.  $Kp_9$ : 74°.

b) **Labile  $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -propyl-acrylsäure von Blaise, Bagard**  $C_8 H_{14} O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2 H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -propyl-n-valeriansäure, neben etwas Dipropylketon, Propyl-propenyl-essigsäure und Methyl-propyl-butyrolacton  $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_3 H_7$  (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 132; vgl. C. r. 142, 1088). — Er-

starrt bei  $-80^\circ$  noch nicht.  $Kp_8$ : 116°. — Geht bei der Einw. von  $PCl_5$  in ein Chlorid über, das bei der Zersetzung durch wäbr. Pyridinlösung die stabile Säure liefert. —  $Ca(C_8 H_{13} O_2)_2 + 2H_2 O$ . Nadeln.

Äthylester  $C_{10} H_{18} O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2 H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der Säure durch absoluten Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (BLAISE, BAGARD, A. ch. [8] 11, 134). — Farblose Flüssigkeit.  $Kp_{10}$ : 77—78°.

c)  **$\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -propyl-acrylsäure von Crichton** [identisch mit der labilen  $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -propyl-acrylsäure von BLAISE, BAGARD (?)]  $C_8 H_{14} O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2 H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Der Äthylester entsteht neben anderen Verbindungen aus dem Kaliumsalz des Dipropylmalonsäuremonoäthylesters durch Elektrolyse in wäbr. Lösung; man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge (CRICHTON, Soc. 89, 930). — Öl. Kp: 232—233°. —  $AgC_8 H_{13} O_2$ . Krystalle (aus Wasser). —  $Ca(C_8 H_{13} O_2)_2 + H_2 O$ . Krystalle. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem.

8. **2.3-Dimethyl-hexen-(3)-säure-(6),  $\gamma,\delta$ -Dimethyl- $\beta$ -amylen- $\alpha$ -carbon-säure**  $C_8 H_{14} O_2 = (CH_3)_2 CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ . B. Durch Erhitzen der 2.2.3-Tri-methyl-hexanolid-(3.6)-säure-(1)

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CH_2 \\ CO \cdot O \text{---} C < \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ C(CH_3)_2 \cdot CO_2 H \end{array}$$

auf 175°, neben 2.3-Dimethyl-hexanolu (3.6) (BLAISE, C. r. 130, 1036; BL. [3] 23, 429). — Kp: 236—237°.

Äthylester  $C_{10} H_{18} O_2 = (CH_3)_2 CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ . B. Aus dem Natrium-salz der Säure mit Äthyljodid in Alkohol bei 100° (BLAISE). — Kp: 204—206°.

9. **2-Methyl-3-methylsäure-hexen-(5),  $\beta$ -Methyl- $\epsilon$ -hexylen- $\gamma$ -carbon-säure, Isopropyl-allyl-essigsäure**  $C_8 H_{14} O_2 = (CH_3)_2 CH \cdot CH(CO_2 H) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ .

B. Bei der Destillation von Isopropylallylmalonsäure (HJELT, B. 20, 1857). — Flüssig. Kp: 217°.

10. **2.4-Dimethyl-hexen-(2)-säure-(6),  $\beta,\delta$ -Dimethyl- $\gamma$ -amylen- $\alpha$ -carbon-säure**  $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen des Esters  $(CH_3)_2C:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit Barythydrat in geringen Mengen, neben dem Keton  $(CH_3)_2C:CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (SSOLONINA, Ж. 36, 987; C. 1905 I, 145). —  $AgC_8H_{13}O_2$ .

11. **2.4-Dimethyl-hexen-(3)-säure-(6),  $\beta,\delta$ -Dimethyl- $\beta$ -amylen- $\alpha$ -carbon-säure,  $\beta,\delta$ -Dimethyl-hydrosorbinsäure**  $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta,\delta$ -Dimethyl-sorbinsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung (RUPE, LOTZ, B. 36, 16; A. 360, 348). — Flüssig. Kp<sub>14</sub>: 119,5° bis 120,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. —  $Cd(C_8H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$ . Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser.

12. **2.5-Dimethyl-hexen-(2)-säure-(1),  $\epsilon$ -Methyl- $\beta$ -hexylen- $\beta$ -carbon-säure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isobutyl-acrylsäure**  $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Destillieren von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isobutyl-äthylenmilchsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2H$  mit 20%iger Schwefelsäure, neben dem Lacton  $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO$

(RAICHSTEIN, Ж. 39, 599; C. 1907 II, 1324). —  $AgC_8H_{13}O_2$ . Schwer löslich in Wasser; löslich in Alkohol.

## 7. Carbonsäuren $C_9H_{16}O_2$ .

1. **Nonen-(1)-säure-(9)**  $C_9H_{16}O_2 = CH_2:CH \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$ . B. Der Äthylester entsteht bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des Sebacinsäuremonoäthylesters, neben Hexadecan- $\alpha,\omega$ -dicarbonsäurediäthylester; man verseift ihn durch alkaloholisches Kali (BROWN, WALKER, A. 274, 61). — Öl. D<sub>15</sub>: 0,9240. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

2. **Nonen-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Hexyl-acrylsäure, Önanthyliden-essigsäure, Nonylensäure**  $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . B. Bei 30-stündigem Erhitzen eines Gemisches aus je 1 Mol.-Gew. Önanthol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 160–170° (FITTIG, SCHNEEGANS, A. 227, 80). Man erhitzt Önanthol und Malonsäure mit  $1/100$  Mol.-Gew. Piperidin, Äthylamin oder Ammoniak 12 Stunden auf 100° und destilliert im Vakuum (KNÖVENAGEL, D. R. P. 156560; C. 1905 I, 56). — Schwach talgartig riechende Flüssigkeit (F., SCH.). Erstarrt nicht im Kältegemisch (F., SCH.). Kp<sub>20</sub>: 173° (K.). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig (F., SCH.). Kaum löslich in Wasser (F., SCH.). Wird in warmer, schwach alkalischer Lösung durch Natriumamalgam nicht verändert (F., SCH.). Verbindet sich leicht mit Bromwasserstoff zu 3-Brom-nonansäure-(1) (F., SCH.). —  $AgC_9H_{15}O_2$ . Weißer Niederschlag (F., SCH.). —  $Ca(C_9H_{15}O_2)_2 + 3H_2O$ . Glänzende Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser (F., SCH.). —  $Ba(C_9H_{15}O_2)_2$ . Niederschlag. Löst sich in heißem Wasser, krystallisiert aber beim Erkalten nicht aus; leicht löslich in Alkohol (F., SCH.).

Äthylester  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Geht durch Hydrierung in Gegenwart von bei 280° gewonnenem reduziertem Nickel bei 180° in Pelargonsäureäthylester über (DARZENS, C. r. 144, 329).

3. **2-Methyl-octen-(4)-säure-(8),  $\gamma$ -Isoamyliden-buttersäure**  $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 8-stündigem Kochen von 1 Tl. Bromisoamylglutarsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit 30 Tln. Wasser (FITTIG, BRONNERT, A. 282, 353). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. —  $AgC_9H_{15}O_2$ . Amorpher Niederschlag. —  $Ca(C_9H_{15}O_2)_2 + 9H_2O$ . Glänzende Platten. —  $Ba(C_9H_{15}O_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Glänzende Blättchen.

4. **3-Äthyl-hepten-(3)-säure-(7)**  $C_9H_{16}O_2 = (CH_3 \cdot CH_2)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen der Dicarbonsäure  $(C_6H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$  auf 190° (SSOLONINA, Ж. 33, 738; C. 1902 I, 630). Beim Kochen der Verbindung  $(C_6H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit Barytwasser, neben dem Keton  $(C_6H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (SSOLONINA, Ж. 36, 1222; C. 1905 I, 342). — Kp: 232–236°; D<sub>15</sub>: 0,9589; D<sub>17</sub>: 0,9459; schwer löslich in Wasser (S.). — Entfärbt eine 1%ige Lösung von Kaliumpermanganat (S.). —  $AgC_9H_{15}O_2$ . Amorpher Niederschlag, schwer löslich in Wasser und Alkohol (S.).

5.  **$\beta$ , $\beta$ -Dipropyl-acrylsäure**  $C_9 H_{16} O_2 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 C : CH \cdot CO_2 H$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ , $\beta$ -Dipropyl-äthylmilchsäure  $(C_3 H_7)_2 C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$  mit verdünnter Schwefelsäure oder beim Behandeln ihrer ätherischen Lösung mit Phosphortrichlorid (ALBITZKI, J. pr. [2] 30, 209). — Lange Prismen (aus Benzol). F: 80–81°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwieriger in Wasser. —  $LiC_9 H_{15} O_2 + 2 H_2 O$ . Kugelförmige Aggregate (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ca(C_9 H_{15} O_2)_2 + H_2 O$ . Nadeln (aus Alkohol). 100 Tle. Wasser lösen bei 20,8° 3,3 Tle. (berechnet auf wasserfreies Salz). Leicht löslich in Alkohol. —  $Ba(C_9 H_{15} O_2)_2 + H_2 O$ . Rinden. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Das Zinksalz ist fast unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $Pb(C_9 H_{15} O_2)_2 + 2 \frac{1}{2} H_2 O$ . Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

6. **2,5-Dimethyl-hepten-(2)-säure-(7)**  $C_9 H_{16} O_2 = (CH_3)_2 C : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ . B. Aus ihrem Nitril durch methylalkoholisches Natriummethylat bei 180°  $CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 NH$  (WALLACH, KEMPE, A. 329, 102). Durch Erhitzen von Pulenonisoxim  $CH_2 - CH_2 \cdot C(CH_3)_2$  (Syst. No. 3179) mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf 130° (W., K.). — Riecht stark nach Fettsäuren. Kp<sub>23</sub>: 143–147°. D<sub>20</sub>: 0,9435. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4561. — Zerfällt bei der aufeinanderfolgenden Oxydation mit eiskalter 1%iger Kaliumpermanganatlösung und mit Chromsäurelösung in Aceton und  $\beta$ -Methyl-glutarsäure. —  $AgC_9 H_{15} O_2$ .

**2,5-Dimethyl-hepten-(2)-nitril-(7)**  $C_9 H_{15} N = (CH_3)_2 C : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (8 g) auf eine Lösung von Pulenonoxim  $CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C : N \cdot OH$  (Syst. No. 612) (5 g) in Phosphoroxychlorid (20 g) (WALLACH, KEMPE, A. 329, 101). Aus Pulenonoxim beim Kochen mit Acetanhydrid (W., K.). — Dem Menthonitril ähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 216–217° (unkorr.); Kp<sub>10</sub>: 89–90°.

7. **2,5-Dimethyl-hepten-(4)-säure-(7),  $\beta$ -Isoamyliden-buttersäure**  $C_9 H_{16} O_2 = (CH_3)_2 CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$ . B. Bei raschem Destillieren von Methyl-isobutyl-paraconsäure  $(CH_3)_2 CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)(CO_2 H) \cdot CH_2$  (Syst. No. 2619), neben anderen Produkten (FITTIG, FRIST, A. 255, 124). —  $AgC_9 H_{15} O_2$ . Flockiger Niederschlag. —  $Ca(C_9 H_{15} O_2)_2 + 3 H_2 O$ . Nadeln, ziemlich schwer löslich.

8. **2-Methyl-5-methylsäure-hepten-(5),  $\alpha$ -Isoamyl-crotonsäure**  $C_9 H_{16} O_2 = (CH_3)_2 CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 H) : CH \cdot CH_3$ . B. Beim Destillieren von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -isoamyl-buttersäure (AUDEN, PERKIN, ROSE, Soc. 75, 919). — Öl. Kp: 240°. Schwer löslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung Isobutyleessigsäure. —  $AgC_9 H_{15} O_2$ . Weißer amorpher Niederschlag.

9. **2,6-Dimethyl-hepten-(2)-säure-(7)**  $C_9 H_{16} O_2 = (CH_3)_2 C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 H$ . B. Beim Schmelzen von Camphersäure mit Natriumhydroxyd (nicht mit Kaliumhydroxyd) (CROSSLEY, PERKIN, Soc. 73, 36). Beim Kochen ihres Nitrils mit 20%iger alkoholischer Kalilauge (TIEMANN, B. 33, 2957) oder mit methylalkoholischer Kalilauge (BREDT, WORNAST, A. 328, 347). — Öl. Kp: 240–242° (C., P.), 236–240° (geringe Zersetzung) (T.); Kp<sub>18</sub>: 140–141° (T.); Kp<sub>13</sub>: 136–137° (B., W.). D<sub>17</sub>: 0,934 (T.). n<sub>D</sub><sup>17</sup>: 1,45009 (T.). — Bei der Oxydation des Nitrils und nachfolgender Verseifung des Reaktionsproduktes erhält man Aceton,  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure und Brenzweinsäure (T., B. 33, 2958; vgl. C., P., Soc. 73, 37). Verhalten gegen Brom: C., P. —  $AgC_9 H_{15} O_2$  (C., P., Soc. 73, 36).

Amid  $C_9 H_{17} ON = (CH_3)_2 C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit 20%iger alkoholischer Kalilauge (TIEMANN, B. 33, 2957). — Blättchen (aus Benzol). F: 84°.

Nitril  $C_9 H_{15} N = (CH_3)_2 C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Bei der trocknen Destillation der Calciumsalze der  $\alpha$ - oder der  $\beta$ -Camphernitrilsäure (TIEMANN, B. 33, 2953). Durch trockne Destillation von Camphersäureimid mit Natronkalk (BREDT, WORNAST, A. 328, 345). Durch Destillation der Calciumsalze der  $\alpha$ - oder der  $\beta$ -Campheramidsäure mit Natronkalk (B., W., A. 328, 346). — Gelbliche Flüssigkeit von Pfefferminzartigem Geruch (T.). Kp: 202° (geringe Zers.); Kp<sub>14</sub>: 89–90° (B., W.); Kp<sub>16</sub>: 92–95° (T.). D<sub>17</sub>: 0,8563 (T.). n<sub>D</sub><sup>17</sup>: 1,44859 (T.).

10. **2,6-Dimethyl-hepten-(3)-säure-(1)**  $C_9 H_{16} O_2 = (CH_3)_2 CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 H$ . B. Beim Destillieren von Methyl-isobutyl-paraconsäure  $(CH_3)_2 CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH(CO_2 H) \cdot CH \cdot CH_3$ , neben anderen Produkten (FITTIG, FRIST, A. 255,

117). — Flüssig. Kp: 235–240°. —  $\text{AgC}_9\text{H}_{15}\text{O}_2$ . Flockiger Niederschlag, in warmem Wasser ziemlich löslich (Fr., Fe., A. 255, 119). —  $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Monokline (Fr., Fe., A. 255, 119; Z. Kr. 12, 449) Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich.

## 8. Carbonsäuren $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ .

1. **Decen-(3)-säure-(1),  $\beta,\gamma$ -Decylensäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Destillation der Hexylparaconsäure  $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2$  (FITTING, SCHNEEGANS, A. 227, 90). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +10°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leichter als Wasser. Kaum löslich in Wasser. — Verbindet sich leicht mit Bromwasserstoff. Wandelt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in Hexylbutyrolacton  $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$  (Syst. No. 2459) um. —  $\text{AgC}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2$ . Niederschlag. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. —  $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2)_2$  (bei 100°). Krystalinischer Niederschlag. Schwer löslich in kochendem Wasser. —  $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2)_2$ . Kleine Nadeln (aus siedendem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in kochendem Wasser oder kochendem Alkohol.

2. **2-Methylsäure-nonen-(1),  $\alpha$ -n-Heptyl-acrylsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{CH}_2$ . B. Der Äthylester entsteht durch Einw. von Phosphorsäureanhydrid auf  $\alpha$ -n-Heptyl-hydracrylsäureäthylester in Gegenwart von Benzol; er wird mit alkoholischer Kalilauge verseift (BLAISE, LUTTRINGER, Bl. [3] 33, 783). — Kp<sub>18</sub>: 158° (B., L., Bl. [3] 33, 783). Polymerisiert sich zum Teil bei der Destillation im Vakuum (B., L., Bl. [3] 33, 783). Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Nonanon-(2) (B., L., Bl. [3] 33, 826). —  $\text{KC}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2$ . Blättchen (aus absolutem Alkohol) (B., L., Bl. [3] 33, 783).

Äthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH}_2$ . B. Siehe bei der Säure. — Kp<sub>18</sub>: 122° (BLAISE, LUTTRINGER, Bl. [3] 33, 782).

3. **3-Methyl-nonen-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -n-hexyl-acrylsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Man digeriert das Nitril (s. u.) mit alkoholischer Schwefelsäure und verseift den entstandenen Ester mit methylalkoholischer Kalilauge (GARDNER, HAWORTH, Soc. 95, 1964). Der Äthylester entsteht durch Kochen des  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -methyl- $\beta$ -n-hexyl-propionsäureäthylesters mit Eisessig und Zinkchlorid (BOUVEAULT, BLANC, C. r. 137, 328; Bl. [3] 31, 1208). — Farbloses Öl. Kp<sub>20</sub>: 158° (G., H.).

Äthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Siehe bei der Säure. — Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp<sub>14</sub>: 119–120°; D<sub>4</sub>: 0,907 (BOUVEAULT, BLANC, C. r. 137, 328; Bl. [3] 31, 1208). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol 3-Methyl-nonanol-(1) (BOUVEAULT, BLANC, C. r. 137, 328; Bl. [3] 31, 1208; D. R. P. 164294; C. 1905 II, 1700).

Nitril  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N} = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CN}$ . B. Man setzt Methyl-n-hexyl-keton mit Natriumcyanessigester in absolutem Alkohol um, löst das Reaktionsprodukt in Wasser, säuert mit verdünnter Salzsäure an, nimmt mit Äther auf, schüttelt die ätherische Lösung mit Sodälösung aus, säuert die Sodälösung mit verdünnter Salzsäure an und destilliert das ölige Produkt unter vermindertem Druck (GARDNER, HAWORTH, Soc. 95, 1964). — Kp<sub>100</sub>: ca. 130°.

4. **2,6-Dimethyl-octen-(1)-säure-(8)**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{CH}_3 : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und **2,6-Dimethyl-octen-(2)-säure-(8)**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

a) **d-Citronellsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Ist als ein Gemisch von  $\text{CH}_3 : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  zu betrachten (vgl. HARRIES, HIMMELMANN, B. 41, 2191). — B. Beim Schütteln von d-Citronellal mit einer Lösung von Silberoxyd in sehr verdünntem Ammoniak (SEMMLER, B. 24, 208; KREMERS, Am. 14, 208). Das Nitril entsteht beim Kochen von d-Citronellaloxim mit Essigsäureanhydrid; man verseift es durch alkoholisches Kali (SE., B. 26, 2255). Die Säure entsteht neben anderen Produkten bei 20–30 Minuten langem Schütteln von 50 g reinem d-Citronellol mit

60 g Kaliumdichromat, 50 g konz. Schwefelsäure und 30 ccm Wasser (TIEMANN, SCHMIDT, B. 30, 34). — Caprinsäureähnlich riechendes Öl (SE., B. 26, 2256). Kp: 257° (SE., B. 26, 2256); Kp<sub>15</sub>: 152° (T., B. 31, 2902); Kp<sub>16</sub>: 143,5 (SE., B. 26, 2256). D<sup>20</sup>: 0,9308 (SE., B. 26, 2256); D<sup>21</sup>: 0,9260 (T.). n<sub>D</sub>: 1,4545 (SE., B. 26, 2256), 1,4531 (T.). Dreht im 1 dm-Rohr bei 20° 6' 5" nach rechts (T., SCH., B. 30, 35). — Kaliumpermanganatlösung erzeugt Dioxydihydrocitronellsäure (SE., B. 26, 2256), aus der dann mit Chromsäuregemisch d.β-Methyladipinsäure und Aceton entstehen (T., SCH., B. 29, 908). Bei der Einw. von Ozon entstehen sirupöse Ozonide, bei deren Zersetzung durch siedendes Wasser Aceton und d.β-Methyladipinsäure auftreten (HARRIES, HIMMELMANN, B. 41, 2189).

d-Citronellsäure-amid  $C_{10}H_{19}ON = C_9H_{17} \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Kochen von d-Citronellsäurenitril mit Natriumäthylatlösung (WALLACH, A. 296, 125) oder mit 15%iger alkoholischer Kalilauge (TIEMANN, B. 31, 2902). Durch Erhitzen von d-citronellsäurem Ammonium (W., A. 296, 126). — Nadeln (aus Ligroin) (T.). Blätter (aus Äther + Petroläther) (W.). F: 81,5–82,5° (T.), 82–83° (W.). Kp<sub>15</sub>: 165–167° (W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in siedendem Ligroin, schwer löslich in Wasser (T.). In ätherischer Lösung rechtsdrehend (W.).

d-Citronellsäure-nitril  $C_{10}H_{17}N = C_9H_{17} \cdot CN$ . B. Beim Kochen von d-Citronellaloxim mit Essigsäureanhydrid (SEMMLER, B. 26, 2255). — Kp: 229–231° (WALLACH, A. 296, 124); Kp<sub>14</sub>: 104–106° (TIEMANN, SCHMIDT, B. 30, 35). D<sup>20</sup>: 0,8645 (SE.), 0,8560 (W.). n<sub>D</sub>: 1,4545 (SE.), 1,4501 (W.). α<sub>D</sub><sup>20</sup> (1 dm): –6,243° (W.).

d-Citronell-hydroxamsäure  $C_{10}H_{19}O_2N = C_9H_{17} \cdot CO \cdot NH \cdot OH$ . B. Man versetzt Citronellal mit PILOTYSCHER Säure (Benzolsulphhydroxamsäure  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot OH$ ) und alkoholischem Kali, destilliert den Alkohol ab, versetzt mit Wasser, zieht mit Äther aus und versetzt die wäsr. Lösung mit Essigsäure und Kupferacetat; aus dem so gewonnenen Kupfersalz wird die Säure durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt (VELARDI, G. 34 II, 71). — Krystalle (aus Petroläther). F: 72–74°. —  $CuC_{10}H_{17}O_2N + 2H_2O$ . Dunklgrünes Krystallpulver.

b) l-Rhodinsäure  $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von l-Rhodinol mit Chromsäuregemisch, neben anderen Produkten (BARBIER, BOUVEAULT, C. r. 122, 673; TIEMANN, SCHMIDT, B. 30, 35). — Öl. Kp<sub>14</sub>: 143–144°; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4536; dreht im 1 dm-Rohr bei 20° 6' 15" nach links (T., SCH.). —  $AgC_{10}H_{17}O_2$ . Unlöslich in Wasser (T., SCH.).

c) dl-2.6-Dimethyl-octen-(2)-säure-(8), inaktive Rhodinsäure  $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. In eine siedende Lösung von 20 g Geraniumsäure in 200 g Amylalkohol werden schnell 20 g Natrium eingetragen (TIEMANN, B. 31, 2901). — Kp<sub>15</sub>: 146° (BOUVEAULT, GOURMAND, C. r. 138, 1701); Kp<sub>23</sub>: 157–157,5°; D<sup>21</sup>: 0,9292; n<sub>D</sub>: 1,4534 (T.).

Äthylester  $C_{12}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch 6-stündiges Erhitzen von inaktiver Rhodinsäure mit Äthylbromid und Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf 110° (BOUVEAULT, GOURMAND, C. r. 138, 1701; BOU., BLANC, D. R. P. 164294; C. 1905 II, 1701). — Farblose Flüssigkeit von fruchtartigem Geruch. Kp<sub>16</sub>: 115° (BOU., G.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol inaktives Rhodinol (Bd. I, S. 452) (BOU., G.; BOU., BL.).

d) Menthonensäure  $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?). Zur Konstitution vgl. WALLACH, A. 296, 122. — B. Durch Erhitzen von Menthonitril (s. u.) mit Natriumalkoholat auf 120° im geschlossenen Rohr (WALLACH, A. 278, 312; 296, 120). Durch Einw. von salpetriger Säure auf 3-Amino-2.6-dimethyl-octansäure-(8) (W., A. 312, 199). — Kp: 257–261°; D<sup>20</sup>: 0,918; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,45109 (W., A. 296, 121). — Gibt mit Kaliumpermanganatlösung eine Dioxysäure, welche bei weiterer Oxydation mit Chromsäure anscheinend β-Methyladipinsäure liefert (W., A. 296, 121). —  $AgC_{10}H_{17}O_2$ . Niederschlag (W., A. 278, 312).

Amid  $C_{10}H_{19}ON = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (?). B. Durch Kochen von Menthonitril mit einer Lösung von Natriumalkoholat (WALLACH, A. 278, 311; 296, 125). Durch Erhitzen von menthonensäurem Ammonium (W., A. 296, 126). — Blätter. F: 104–105°; Kp<sub>15</sub>: 165–167°; in ätherischer Lösung rechtsdrehend (W., A., 296, 125).

Nitril, Menthonitril  $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$  (?). B. Aus l-Menthonoxim bei der Einw. von Phosphoroxoxyd (WALLACH, A. 277, 157). Man trägt 45 g Phosphoroxochlorid in ein Gemisch aus 30 g l-Menthonoxim

$(CH_3)_2CH \cdot CH < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ NH \cdot CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_3$  (Syst. No. 3179) und 80 ccm Chloroform ein, destilliert das Phosphoroxochlorid auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck ab und

destilliert dann über freiem Feuer (W., A. 278, 309). — Flüssig. Kp: 225–226°; D<sup>20</sup>: 0,8365; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,44506 (W., A. 278, 310; 296, 124). α<sub>D</sub><sup>20</sup> (l = 1 dm): –11,493° (W., A. 296, 124).

5. **2,6-Dimethyl-octen-(3)-säure-(8)** C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH:CH·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Der bei der Insolation von 1-Menthon in wäbr. Alkohol entstehende entsprechende Aldehyd (Bd. I, S. 747, No. 5) wird durch Benzolsulphydroxamsäure und alkoholisches Kali in die Hydroxamsäure (s. u.) übergeführt, die man durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure hydrolysiert (CIAMICIAN, SILBER, B. 42, 1511; R. A. L. [5] 18 I, 318). — Öl. Kp: 248–253°; Kp<sub>18</sub>: 142°. — Liefert bei der Oxydation (zuerst mit Kaliumpermanganatlösung und darauf mit Chromsäuregemisch) β-Methyl-glutarsäure und wahrscheinlich Isobuttersäure.

Hydroxamsäure C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH:CH·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO·NH·OH. B. Siehe bei der Säure. — Weiße Blättchen (aus Benzol). F: 108–109° (CIAMICIAN, SILBER, B. 40, 2422; R. A. L. [5] 16 I, 841).

6. **2,6-Dimethyl-octen-(6)-säure-(8), β-Isohexyl-crotonsäure, β-Methyl-β-isohexyl-acrylsäure** C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>):CH·CO<sub>2</sub>H.

Äthylester C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>):CH·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Durch Kochen des β-Oxy-β-methyl-β-isohexyl-propionsäureäthylesters mit Eisessig und Zinkchlorid (BOUVEAULT, BLANC, Bl. [3] 31, 1209; D. R. P. 164294; C. 1905 II, 1700). — Kp<sub>15–17</sub>: 122° bis 125°. — Bei der Einw. von Natrium auf die alkoholische Lösung entsteht 2,6-Dimethyloctanol-(8).

7. **3-Methoäthyl-hepten-(5)-säure-(1), β-Isopropyl-β-crotyl-propionsäure** C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·CH:CH·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Neben 3-Methoäthylheptanol-(6)-säure-(1) und deren Lacton bei Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid der 6-Amino-3-methoäthyl-heptansäure-(1) (aus Tetrahydrocarvonisooxim) in wäbr. Lösung (WALLACH, A. 312, 204; 323, 328). — Kp: 257–260°; D<sup>20</sup>: 0,936; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4544 (W., A. 312, 204). — Liefert, zuerst mit Permanganat, dann mit Chromsäuregemisch oxydiert, β-Isopropyl-glutarsäure (W., A. 323, 332). — AgC<sub>10</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub> (W., A. 312, 204).

Äthylester C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>·CH:CH·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Neben dem Äthylester der 3-Methoäthyl-heptanol-(6)-säure-(1) durch Behandlung des Äthylesters der 6-Amino-3-methoäthyl-heptansäure-(1) mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (WALLACH, A. 323, 326). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp<sub>13</sub>: 108–111°.

Amid C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>ON = CH<sub>3</sub>·CH:CH·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>2</sub>·CO·NH<sub>2</sub>)·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Man verwandelt die Säure in das Chlorid und dieses in das Amid (WALLACH, A. 323, 332). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 63–64°.

Nitril C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N = CH<sub>3</sub>·CH:CH·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>2</sub>·CN)·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus dem Amid durch Phosphorpentoxyd (WALLACH, A. 323, 332). — Kp<sub>11</sub>: 99–100°.

8. **3-Methoäthyl-heptansäure-(1) (?)** C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H)·C(CH<sub>3</sub>):CH<sub>2</sub> (?). B. Aus Dihydrocarvon in wäbr. alkoholischer Lösung im Sonnenlicht (CIAMICIAN, SILBER, R. A. L. [5] 17 I, 577; B. 41, 1928). — Ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch. Kp<sub>78</sub>: 254,5°; Kp<sub>13</sub>: 135–137°. — Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ein Lacton C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> über.

9. **2,6-Dimethyl-3-methylsäure-hepten-(3), α-Isopropyl-β-isobutyl-acrylsäure** C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>·CH:CH·C(CO<sub>2</sub>H)·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. B. Durch Oxydation des (durch Kondensation von Isovaleraldehyd entstehenden) α-Isopropyl-β-isobutyl-acroleins (HELL, GÄSS, B. 10, 455 Anm.; L. KOHN, M. 17, 137; vgl. BORODIN, J. 1870, 680; B. 5, 481). Bei kurzem Erhitzen von α-Isopropyl-β-isobutyl-acrolein mit einem pulverisierten Gemisch von 20 g Ätzkali und 20 g Kalk am Rückflußkühler auf 190° (DILTNEY, B. 34, 2124). Beim Erhitzen des Nitrils (s. S. 458) mit alkoholischer Kalilauge auf 180° (K., M. 17, 140). — Kp<sub>19</sub>: 140° (K.); Kp<sub>11</sub>: 135° (D.). Flüchtig mit Wasserdämpfen (K.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht α-Isopropyl-β-isobutyl-glycerinsäure (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·C(OH)(CO<sub>2</sub>H)·CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (K., M. 17, 142). Wird von Chromsäuregemisch zu Kohlendioxyd, Essigsäure und Isovaleriansäure oxydiert (HELL, GÄSS, B. 10, 455 Anm.; vgl. K., M. 17, 143). Nimmt 2 Atome Brom auf (H., G.; H., SCHOOP, B. 12, 193; K.,

**M. 17, 138).** —  $AgC_{10}H_{17}O_2$ . Krystalle (aus heißem Alkohol), (K., *M. 17, 137*). —  $Ca(C_{10}H_{17}O_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol), fast unlöslich in Wasser (H., SCH.; vgl. K.).

Nitril  $C_{10}H_{17}N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CN) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Bei 1-stündigem Kochen von 1 Tl.  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -isobutyl-acroleinoxim mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid (L. KOHN, *M. 17, 140*). Aus dem Oxim des Isovaleraldols  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot N \cdot OH \cdot CH(CH_3)_2$  durch Einw. von Essigsäureanhydrid (K., *M. 18, 194*). — Flüssig.  $Kp_{19}$ :  $100^\circ$  (K., *M. 17, 140*).

**10. 2,6-Dimethyl-4-methylsäure-hepten-(3),  $\beta$ -Isopropyl- $\alpha$ -isobutyl-acrylsäure**  $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Bei der Behandlung von  $\alpha$ -Brom-diisobutyllessigsäureester mit alkoholischer Kalilauge, neben  $\alpha$ -Oxy-diisobutyl-essigsäure (BENTLEY, PERKIN, *Soc. 73, 67*). — Dicker farbloser Sirup.  $Kp_{760}$ :  $240-241^\circ$ ;  $Kp_{35}$ :  $153^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser. — Entfärbt in Sodalösung Permanganat ziemlich schnell, in Chloroform Brom langsam. —  $AgC_{10}H_{17}O_2$ . Weißer käsiger Niederschlag.

**11. Carbonsäure**  $C_{10}H_{18}O_2$  (?). *B.* Man spaltet Convolvulin (Syst. No. 4776) mit Barytwasser und erhitzt das neben Convolvulinsäure und d-Methyläthyllessigsäure entstandene, früher „Purginsäure“ (vgl. KROMER, *Ar. 239, 389*) genannte, amorphe ätherlösliche Produkt mit Mineralsäuren (HÖHNEL, *Ar. 234, 668*; *C. 1897 I, 419*). — Wasserhelle Flüssigkeit; wird bei  $-25^\circ$  fest und kristallinisch, aber schon bei  $-10^\circ$  wieder flüssig.  $Kp_{133}$ :  $176^\circ$ ; bei der Destillation unter Atmosphärendruck findet Zersetzung statt. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Petroläther. —  $AgC_{10}H_{17}O_2$  (H.). —  $Ba(C_{10}H_{17}O_2)_2$  (H.).

**12. Carbonsäure**  $C_{10}H_{18}O_2$  aus Bourbon-Geraniumöl s. Syst. No. 4728.

## 9. Carbonsäuren $C_{11}H_{20}O_2$ .

**1. Undecen-(1)-säure-(11),  $\iota$ -Decylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\iota$ -x-Undecylensäure**  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_2 : CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Destillation von Ricinusöl im Vakuum, neben Önanthol (KRAFFT, *B. 10, 2035*) und Polyundecylensäure (s. S. 459) (K., BRUNNER, *B. 17, 2985*). Beim Erhitzen von Polyundecylensäure mit alkoholischem Kali auf  $160^\circ$  (KRAFFT, *B. 19, 2228*). — Krystallinisch. *F.*:  $24,5^\circ$  (K., *B. 10, 2035*). *Kp.*:  $295^\circ$  (Zers.) (BECKER, *B. 11, 1412*);  $Kp_{760}$ :  $275^\circ$  (BRUNNER, *B. 19, 2224*);  $Kp_{130}$ :  $230-235^\circ$  (korr.) (PERKIN, *Soc. 49, 205*);  $Kp_{100}$ :  $213,5^\circ$  (BR.);  $Kp_{90}$ :  $198-200^\circ$  (K., *B. 10, 2035*);  $Kp_{15}$ :  $165^\circ$  (BR.).  $D_{20}^{25}$ :  $0,9072$  (EIJMANN, *R. 12, 162*);  $D_{25}^{25}$ :  $0,9102$  (PERKIN, *Soc. 49, 206*);  $D_{45}^{25}$ :  $0,8993$  (P.);  $D_{45}^{25}$ :  $0,8653$  (E.).  $n_D^{25}$ :  $1,44642$ ;  $n_D^{20}$ :  $1,42521$ ;  $n_D^{15}$ :  $1,45524$ ;  $n_D^{10}$ :  $1,43380$  (E.). Molekulare Verbrennungswärme: bei konstantem Volum  $1577,6$  Cal. (Mittelwert), bei konstantem Druck:  $1579,9$  Cal. (Mittelwert) (STORMANN, *Ph. Ch. 10, 416*). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN. — Polymerisiert sich bei mehrstündigem Erhitzen über  $300^\circ$  zu „Diundecylensäure“  $CH_2 : CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{20} \cdot CO_2H$  (Syst. No. 223) und Polyundecylensäure (s. S. 459) (KRAFFT, BRUNNER, *B. 17, 2986*; BR., *B. 19, 2225*). Oxydation mit rauchender Salpetersäure (BECKER, *B. 11, 1414*; THOMS, FENDLER, *Ar. 238, 691*) oder mit Chromsäure in Eisessig (KRAFFT, SELDIS, *B. 33, 3573*) liefert Sebacinsäure. Bei der Oxydation mit überschüssiger Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur wird die Dioxysäure  $HO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$  (HAZURA, GRÜSSNER, *M. 9, 950*) neben viel Sebacinsäure erhalten, während bei der Anwendung von unzureichenden Mengen Kaliumpermanganat und Eiskühlung die Oxyketonsäure  $HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$  neben wenig Sebacinsäure entsteht (THOMS, FENDLER, *Ar. 238, 691*). Wird von Natriumamalgam nicht verändert (PERKIN, *Soc. 49, 206*). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor Undecansäure (KRAFFT, *B. 11, 2219*). Reduktion durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin: FOKIN, *Ж. 40, 316*; *C. 1908 II, 1995*; *Z. Ang. 22, 1499*. Gibt mit Brom 10,11-Dibrom-undecansäure-(1) (K., *B. 10, 2035*; BECKER, *B. 11, 1413*). Bei Einw. von Bromwasserstoff entsteht eine Mischung der beiden Bromundecansäuren  $CH_2Br \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$  und  $CH_3 \cdot CHBr \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ ; in Toluol-Lösung bildet sich vorwiegend die erstere, in ätherischer Lösung die letztere Säure (WALKER, LUMSDEN, *Soc. 79, 1192*). Addiert Jodwasserstoffsäure (BRUNNER, *B. 19, 2226*). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Nonansäure (BECKER, *B. 11, 1413*). Gibt mit Schwefelsäure auf  $80^\circ$  erwärmt  $\gamma$ -Undecalacton,

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \end{array}$$

(SHUKOW, SCHESTAKOW, *Ж. 40, 837*; *C. 1908 II, 1415*). Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc. 95, 319*. —  $Ba(C_{11}H_{21}O_2)_2$ . Flache Nadeln oder Blättchen. Löslich in 1073 Tln. Wasser von  $15,5^\circ$  (BECKER, *B. 11, 1413*).

**Polyundecylensäure**  $(C_{11}H_{20}O_2)_x$ , vielleicht Triundecylensäureanhydrid  $C_{33}H_{66}O_6$  (THOMS, FENDLER, *Ar.* 239, 1). *B.* Bei der Destillation des Ricinusöles, neben Undecylensäure und Onanthol (KRAFFT, BRUNNER, *B.* 17, 2985; vgl. STANEK, *J.* 1854, 464; LEEDS, *B.* 16, 291). Entsteht auch beim Erhitzen von Undecylensäure im Rohr über 300°, neben „Diundecylensäure“  $CH_3 \cdot CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{20} \cdot CO_2H$  (Syst. No. 223) (K., B.). — Amorph. Liefert bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Sebacinsäure (K., B.). Gibt beim Schmelzen mit Kalihydrat Nonansäure (K., B.). Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 160° entsteht neben anderen Produkten Undecylensäure (K., B. 19, 2228).

**Methylester**  $C_{12}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Undecylensäure durch Erhitzen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (KOMPPA, *C.* 1899 II, 1016; *B.* 34, 897). Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von Undecylensäure mit Chlorwasserstoff (BORNWATER, *R.* 26, 410). Durch zweimalige Destillation von Ricinolsäuremethylester unter gewöhnlichem Druck, neben Onanthol (HALLER, *C. r.* 144, 466). — *F.*: -27,5°;  $K_{p_{780}}$ : 249,5–250° (BORNWATER).  $K_{p_{780}}$ : 248°;  $K_{p_{100}}$ : 178,5°;  $K_{p_{50}}$ : 159,5°;  $K_{p_{10}}$ : 124° (NÖRDLINGER, *B.* 23, 2357).  $D^{15}$ : 0,889 (B.).  $n_D^{20}$ : 1,44301;  $n_D^{15}$ : 1,44129;  $n_D^{10}$ : 1,43928;  $n_D^{25}$ : 1,43727 (B.).

**Äthylester**  $C_{13}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Undecylensäure mit Chlorwasserstoff (PERKIN, *Soc.* 49, 206). Durch zweimalige Destillation von Ricinolsäureäthylester unter gewöhnlichem Druck, neben Onanthol (HALLER, *C. r.* 144, 466). — *F.*: -37,5° (BORNWATER, *R.* 26, 410).  $K_{p_{780}}$ : 263–263,5° (BORNWATER);  $K_p$ : 263,5–265,5° (korr.) (PERKIN);  $K_p$ : 259°;  $K_{p_{100}}$ : 188°;  $K_{p_{50}}$ : 168,5°;  $K_{p_{10}}$ : 131,5° (NÖRDLINGER, *B.* 23, 2357).  $D^{15}$ : 0,881 (BORNWATER);  $D^{15}$ : 0,88271;  $D^{25}$ : 0,87658 (PERKIN).  $n_D^{20}$ : 1,4449 (GLADSTONE, *Soc.* 49, 207). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 49, 207. — Geht durch Hydrierung in Gegenwart von bei 280° gewonnenem reduziertem Nickel bei 180° in Undecansäureäthylester über (DARZENS, *C. r.* 144, 330). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol Undecylalkohol  $CH_3 \cdot CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_2 \cdot OH$  (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 1210).

**Anhydrid**  $C_{22}H_{38}O_3 = CH_3 \cdot CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Undecylensäurechlorid und völlig trockenem undecylensaurem Natrium bei 110° (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* 33, 3580). — *F.*: 13–13,5°.  $K_p$ : 170° (Steighöhe der Dämpfe 3,5 cm). — Gibt ein Tetrabromid.

**Chlorid**  $C_{11}H_{19}OCl = CH_3 \cdot CH \cdot [CH_2]_8 \cdot COCl$ . *B.* Aus Undecylensäure durch  $PCl_5$  (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* 33, 3580; ASCHAN, *B.* 31, 2349). — Öl.  $K_{p_{14}}$ : 128,5°.

**Amid**  $C_{11}H_{21}ON = CH_3 \cdot CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Eintropfen des Chlorids in konz. wäßriges Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2349). — Schuppen (aus Alkohol). *F.*: 87° (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* 33, 3581), 84,5–85,5° (A.).

**Nitril**  $C_{11}H_{19}N = CH_3 \cdot CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CN$ . *B.* Aus dem Amid durch  $PCl_5$  (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* 33, 3581). —  $K_p$ : 257°;  $K_{p_{14}}$ : 129–130°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

**Amidoxim**  $C_{11}H_{23}ON_2 = CH_3 \cdot CH \cdot [CH_2]_8 \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Nitril und Hydroxylamin in Alkohol (K., T., *B.* 33, 3582). — Blättchen (aus Benzol). *F.*: 69°.

**1-Brom-undecen-(1)-säure-(11)** oder **2-Brom-undecen-(1)-säure-(11)**  $C_{11}H_{19}O_2Br = CHBr \cdot CH \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot CBr \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 10.11-Dibromundecansäure-(1) mit alkoholischer Kalilauge, neben Undecin-(1)-säure-(11)  $CH_3 \cdot C \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$  (KRAFFT, *B.* 29, 2237, 2239). — Krystallinisch. *F.*: 41,5°.  $K_{p_{13}}$ : 203–204°. — Mit alkoholischer Kalilauge bei 150° entsteht Undecin-(2)-säure-(11)  $CH_3 \cdot C \cdot C \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . Beim Erhitzen des Kaliumsalzes im Vakuum auf 250° entsteht Undecin-(1)-säure-(11).

**2. Undecen-(2)-säure-(11),  $\beta$ -Decylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Undecylensäure**  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Bromundecylensäure (s. u.) wird in alkoholischer Lösung mit Natrium reduziert (KRAFFT, SELDIS, *B.* 33, 3572). — *F.*: 19°.  $K_{p_{10}}$ : 165°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Azelainsäure.

**Amid**  $C_{11}H_{21}ON = CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH_2$ . *F.*: 81–82° (K., S., *B.* 33, 3573).

**2-Brom-undecen-(2)-säure-(11) oder 3-Brom-undecen-(2)-säure-(11)**  $C_{11}H_{19}O_2Br = CH_3 \cdot CBr \cdot CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot CH \cdot CBr \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Undecin-(2)-säure-(11) (KRAFFT, SELDIS, *B.* 33, 3571). — Öl.  $K_{p_{16}}$ : 202°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium Undecen-(2)-säure-(11).

3. *Cascarillsäure*  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot C_9H_{18} \cdot CO_2H$ . V. Im Cascarillöl (THOMS, FENDLER, C. 1900 II, 574; Ar. 238, 675). — Öl. F: gegen  $-18^\circ$ . Kp: 268–270°. D<sub>20</sub>: 0,9324. — Wird von Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur kaum angegriffen. Rauchende Salpetersäure gibt eine ungesättigte Dicarbonsäure  $C_{11}H_{18}O_4$ .

Amid  $C_{11}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_9H_{18} \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man erhitzt Cascarillsäure mit Phosphortrichlorid und trägt das gebildete Chlorid unter Eiskühlung tropfenweise in konz. Ammoniaklösung (THOMS, FENDLER, Ar. 238, 677). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 78°.

10. *Carbonsäure*  $C_{12}H_{22}O_2$ . V. und B. Findet sich als Glycerid im Fett der Cochenille; man verseift das Glycerid durch alkoholische Kalilauge (RAIMANN, M. 6, 891, 896). — Flüssig.

### 11. Carbonsäuren $C_{14}H_{28}O_2$ .

1. *6-Methylsäure-tridecen-(6),  $\alpha$ -n-Amyl- $\beta$ -n-hexyl-acrylsäure*  $C_{14}H_{28}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln von Onanthol mit alkoholischer Kalilauge (PERKIN, B. 15, 2803). Bei längerem Stehen von  $\alpha$ -n-Amyl- $\beta$ -n-hexyl-acrolein mit alkoholischer Kalilauge (P., B. 16, 211). — Flüssig. Siedet im Vakuum bei 275–280° (P., B. 16, 211).

2. *Carbonsäure*  $C_{14}H_{28}O_2$ . V. und B. Findet sich als Glycerid im Fett der Cochenille; man verseift das Glycerid durch alkoholische Kalilauge (RAIMANN, M. 6, 891, 895). —  $Ba(C_{14}H_{25}O_2)_2$ . Amorpher Niederschlag. — Das Bleisalz ist in Äther löslich.

### 12. Carbonsäuren $C_{15}H_{30}O_2$ .

1. *Cimicinsäure*  $C_{15}H_{30}O_2 = C_{14}H_{27} \cdot CO_2H$ . V. und Isolierung. Findet sich frei in der grauen Blattwanze (Rhopagaster punctipennis, Illigen) (CARIUS, A. 114, 147). Im Spinnengewebe (VALENTE, R. A. L. [3] 6, 20; G. 12, 557). Man zieht die Säure durch Äther aus (C., V.). — Prismen (aus Äther). F: 43,8–44,2°; leichter als Wasser; unlöslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol, leicht in Äther (C.). —  $NaC_{15}H_{27}O_2$ . Amorphe seifenartige Masse (C., A. 114, 152). —  $KC_{15}H_{27}O_2$ . Amorph (C.). —  $AgC_{15}H_{27}O_2$ . Lichtempfindlich (C.). —  $Ca(C_{15}H_{27}O_2)_2$  (C.). —  $Ba(C_{15}H_{27}O_2)_2$  (C.). —  $Pb(C_{15}H_{27}O_2)_2$  (C.).

Äthylester  $C_{17}H_{32}O_2 = C_{14}H_{27} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Behandlung des aus Cimicinsäure mit Phosphorpentachlorid erhaltenen Chlorids mit Alkohol (CARIUS, A. 114, 154). — Flüssig. Leichter als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2. *Carbonsäure*  $C_{15}H_{30}O_2 = C_{14}H_{27} \cdot CO_2H$ . V. und B. Findet sich als Glycerid in den Blättern von Eriodictyon glutinosum Benth.; man verseift das mit Petroläther extrahierte Glycerid (MOSSLER, A. 351, 236). — Krystalle (aus heißem 95%igem Alkohol). F: 47–48°. Kp<sub>20</sub>: 250–270°. Sehr leicht löslich in Petroläther, Äther und Chloroform.

### 13. Carbonsäuren $C_{16}H_{30}O_2$ .

1. *Hexadecen-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Tridecyl-acrylsäure, „ $\Delta^{\alpha\beta}$ -Hypogäasäure“*  $C_{16}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Neben  $\alpha$ -Oxy-palmitinsäure aus der  $\alpha$ -Jod-palmitinsäure durch alkoholische Kalilauge (PONZIO, C. 1905 I, 804; G. 35 II, 133). — Blättchen (aus Alkohol). F: 49°. Erstarrungspunkt: 45°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, löslich in Petroläther. —  $NaC_{16}H_{31}O_2$ . Prismen (aus Alkohol). Löslich in Wasser. —  $Ca(C_{16}H_{31}O_2)_2 + 3H_2O$ . Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in warmem Alkohol. —  $Ba(C_{16}H_{31}O_2)_2$ . Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Amid  $C_{16}H_{31}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man stellt aus der Säure das Chlorid und aus diesem das Amid her (PONZIO, C. 1905 I, 804; G. 35 II, 134). — Prismen (aus Alkohol). Ziemlich löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Ligroin, Chloroform und Äther.

2. *Hexadecen-(7)-säure-(1), „künstliche Hypogäasäure“*  $C_{16}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Stearolsäure mit Kali auf 210–240°, neben Essigsäure (BODENSTEIN, B. 27, 3398; vgl. MARASSE, B. 2, 361). — Krystalle. F: 33–34°; Kp<sub>14</sub>: 236° (korr.); Kp<sub>16</sub>: 230° (korr.) (B.). — Beim Erhitzen des Bromadditionsproduktes mit alkoholischer Kalilauge auf 170–180° entsteht Palmitolsäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C : C \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 164) (B.).

7,8-Dijod-hexadecen-(7)-säure-(1), Palmitolsäuredijodid  $C_{16}H_{28}O_2I_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CI : CI \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ . B. Aus Palmitolsäure und Jod, gelöst in Schwefelkohlenstoff, in

Gegenwart von Ferrojodid am Sonnenlichte (BODENSTEIN, B. 27, 3400). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51°.

3. *Natürliche Hypogäasäure*  $C_{16}H_{30}O_2 = C_{15}H_{29} \cdot CO_2H$ . V. Als Glycerid im Erdnußöl (aus den Früchten von *Arachis hypogaea*), neben Arachinsäure und Ölsäure (GÖSSMANN, SCHEVEN, A. 94, 230). Nach SCHÖN (A. 244, 253) und nach BODENSTEIN (B. 27, 3399) kommt im Erdnußöl gar keine Hypogäasäure, sondern Ölsäure vor. — *Darst.* Erdnußöl wird mit schwacher Natronlauge verseift und die freien Säuren in der kleinsten Menge heißen Alkohols gelöst. Beim Erkalten krystallisiert Arachinsäure. Das Filtrat wird im Wasserstoffstrom verpumpt, der Rückstand ausgepreßt und in heißem Alkohol gelöst. Dies wiederholt man so oft, bis sich beim Erkalten keine Krystalle ausscheiden. Beim Verdunsten des Alkohols (im Wasserstoffstrom) bleiben kleine Krystalle von Hypogäasäure (SCHRÖDER, A. 143, 22). — Nadelförmige Aggregate. F: 33°. Leicht löslich in Alkohol (G., SCHE.). — Gibt bei der Destillation Sebacinsäure (CALDWELL, GÖSSMANN, A. 99, 306). Oxydiert sich an der Luft. Verbindet sich direkt mit 2 At. Brom (SCHRÖDER, A. 143, 24). Wird von salpetriger Säure in die isomere Gaidinsäure übergeführt (C., G.). —  $Cu(C_{16}H_{30}O_2)_2$ . Blauer, körnig-krystallinischer Niederschlag; ziemlich leicht löslich in Alkohol (G., SCHE.). —  $Ba(C_{16}H_{30}O_2)_2$ . Körniger Niederschlag (G., SCHE.).

Äthylester  $C_{16}H_{34}O_2 = C_{15}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Sättigen der alkoholischen Lösung von Hypogäasäure mit Chlorwasserstoff (GÖSSMANN, SCHEVEN, A. 94, 234). — Nicht flüchtiges Öl, sehr schwer löslich in Alkohol.

4. *Gaidinsäure*  $C_{16}H_{30}O_2 = C_{15}H_{29} \cdot CO_2H$ . B. Beim Einleiten von salpetriger Säure in Hypogäasäure (CALDWELL, GÖSSMANN, A. 99, 307). — *Darst.* Hypogäasäure wird mit gewöhnlicher Salpetersäure erwärmt, bis nitrose Dämpfe auftreten, und dann rasch abgekühlt (SCHRÖDER, A. 143, 38). — Krystallinische Masse. F: 39°. In Alkohol leicht löslich. — Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. —  $NaC_{16}H_{30}O_2$ . Krystallisiert aus Alkohol in Blättchen (C., G.). —  $Cu(C_{16}H_{30}O_2)_2$ . Blaugrüne, körnig-krystallinische Masse (aus Alkohol); schwer löslich in Alkohol. Schmilzt etwas über 120° unzersetzt (C., G.).

Äthylester  $C_{16}H_{34}O_2 = C_{15}H_{29} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Gaidinsäure (CALDWELL, GÖSSMANN, A. 99, 310). — Blättrig, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Erstarrungspunkt: 9–10°. Unzersetzt flüchtig.

5. *Lycopodiumölsäure*  $C_{16}H_{30}O_2 = C_{15}H_{29} \cdot CO_2H$ . V. und B. Findet sich, an Glycerin gebunden, in den Lycopodiumsporen; man verseift das Glycerid mit Bleioxyd und heißem Wasser (LANGER, Ar. 227, 248, 289). — Flüssig. Erstarrt in festem Kohlendioxyd. D<sup>20</sup>: 0,9053. Leicht löslich in Äther, Chloroform, schwerer in Alkohol. — Kaliumpermanganat erzeugt Isobutylessigsäure, eine Säure  $C_{10}H_{20}O_2$  und eine Säure  $C_{16}H_{32}O_4$ . Beim Schmelzen mit Kali entstehen Isobuttersäure und Laurinsäure. —  $AgC_{16}H_{30}O_2$ .

6. *Physetölsäure*  $C_{16}H_{30}O_2 = C_{15}H_{29} \cdot CO_2H$ . V. Als Glycerid neben Walrat in Höhlungen im Kopfe des Pottwals (*Physeter macrocephalus* Shaw) (HORSTÄDTER, A. 91, 177). — F: 30°. Erstarrungspunkt: 28°. Verändert sich beim Erwärmen auf 100° unter Gelbfärbung und Annahme eines Trangeruches. —  $Ba(C_{16}H_{30}O_2)_2$ . Krystalle (aus Alkohol).

7. *Carbonsäure*  $C_{16}H_{30}O_2 = C_{15}H_{29} \cdot CO_2H$  aus *Seehundsfett*. V. Als Glycerid neben Palmitinsäure und Ölsäure im Fett des kaspischen Seehundes (LJUBARSKI, J. pr. [2] 57, 19; JK. 30, 45; C. 1898 II, 273). — Wurde nicht isoliert. Ihr Vorhandensein wurde aus der Entstehung einer Doppelverbindung der Zusammensetzung  $C_{16}H_{32}O_4 + C_{18}H_{36}O_4$  (F: 124–125°; in heißem Wasser etwas löslich) geschlossen, welche bei der Oxydation eines Gemisches von Seehundsfettsäuren mit Kaliumpermanganat erhalten wurde.

8. *Carbonsäure*  $C_{16}H_{30}O_2 = C_{15}H_{29} \cdot CO_2H$  aus *Dorschleberöl*. V. Neben anderen Säuren verestert im Dorschleberöl (BULL, B. 39, 3573; vgl. FAHRION, Ch. Z. 17, 685). — F: –1°. — Gibt mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung eine Dioxyssäure  $C_{16}H_{32}O_4$  (B.).

9. *Carbonsäure*  $C_{16}H_{30}O_2 = C_{15}H_{29} \cdot CO_2H$  aus „*Axinsäure*“. B. Man verseift Age (d. i. das aus dem *Coccus axin* gewinnbare Fett) (Syst. No. 4732) und überläßt die hierbei neben anderen Produkten auftretende „*Axinsäure*“  $C_{16}H_{30}O_2$  der Oxydation durch Luft-sauerstoff (HORPE, J. 1860, 324). — F: 35°. Löslich in Alkohol und Äther.

14. *Asellinsäure*  $C_{17}H_{32}O_2 = C_{16}H_{31} \cdot CO_2H$ . V. Als Glycerid neben anderen Säuren im Japantran, Dorschleberöl und Sardinentan (FAHRION, Ch. Z. 17, 685). — Wurde nicht isoliert. Ihr Vorhandensein folgt aus der Entstehung von Dioxydihydroasellinsäure  $C_{17}H_{34}O_4$  (Syst. No. 230) bei der Oxydation der Trane mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in der Wärme.

15. Carbonsäuren  $C_{18} H_{34} O_2$ .

1. *Octadecen-(2)-säure-(1),  $\alpha$ -Heptadecylen- $\alpha$ -carbonsäure*  $C_{18} H_{34} O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH:CH \cdot CO_2 H$ . *B.* Neben  $\alpha$ -Oxy-stearinsäure bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge auf  $\alpha$ -Brom-stearinsäure (LE SUEUR, *Soc.* 85, 1711) oder auf  $\alpha$ -Jod-stearinsäure (PONZIO, *G.* 34 II, 81; 35 II, 569). — Blätter oder Nadeln (aus Alkohol oder aus Petroläther). Schmilzt bei  $59^\circ$  und erstarrt nach dem Schmelzen bei  $52^\circ$  (P., *G.* 34 II, 82). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und in Chloroform, löslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert mit überschüssigem Kaliumpermanganat ohne Kühlung Palmitinsäure, mit der berechneten Menge  $1\frac{1}{2}\%$ iger  $KMnO_4$ -Lösung bei  $0^\circ$   $\alpha, \beta$ -Dioxy-stearinsäure (P., *G.* 35 II, 571; LE S., *Soc.* 85, 1712). Wirkt auf eine kalte Lösung von Brom in Chloroform nicht ein (LE S.); gibt bei mehrtägigem Stehen mit Brom  $\alpha, \beta$ -Dibrom-stearinsäure (P., *G.* 34 II, 85); beim Erhitzen mit Bromwasserstoff in Eisessig-Lösung im Einschlußrohr auf  $100^\circ$  entsteht  $\beta$ -Brom-stearinsäure (P., *G.* 35 II, 569). Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Palmitinsäure und Essigsäure (P., *G.* 34 II, 83). Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* 95, 319. —  $NaC_{18} H_{33} O_2$ . Prismen (aus Alkohol), löslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (P., *G.* 34 II, 83). —  $AgC_{18} H_{33} O_2$ . Weißer Niederschlag (P., *G.* 34 II, 84; LE S., *Soc.* 85, 1712). —  $Ca(C_{18} H_{33} O_2)_2 + H_2 O$ . Krystalle (aus Alkohol) (PONZIO, *G.* 34 II, 84). —  $Ba(C_{18} H_{33} O_2)_2$ . Unlöslich in Wasser und in Alkohol (P., *G.* 34 II, 84). —  $Pb(C_{18} H_{33} O_2)_2$ . Weißer Niederschlag. F:  $157^\circ$ . Unlöslich in Äther (LE S., *Soc.* 85, 1712).

*Äthylester*  $C_{20} H_{38} O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure (PONZIO, *G.* 34 II, 84). Aus dem Silber-salz der Säure und Äthyljodid (LE SUEUR, *Soc.* 85, 1712). — Nadeln (aus Methylalkohol). F:  $15^\circ$  (P.),  $25-26^\circ$  (LE S.). Kp: über  $360^\circ$  (P.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit den gewöhnlichen organischen Solvenzien (P.).

*Amid*  $C_{18} H_{35} ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man erhitzt die Säure mit etwas überschüssigem Phosphorpentachlorid und gießt in konz. Ammoniak (PONZIO, *G.* 34 II, 85). — Prismen (aus Alkohol). F:  $107-108^\circ$ . Fast unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in warmem Alkohol, Benzol, Aceton und kaltem Chloroform.

2. *Octadecen-(6)-säuren-(1),  $\epsilon$ -Heptadecylen- $\alpha$ -carbonsäuren*  $C_{18} H_{34} O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot C \cdot H$  und  $CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot C \cdot H$   
 $HO_2 C \cdot [CH_2]_4 \cdot C \cdot H$  und  $H \cdot C \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 H$

a) *Octadecen-(6)-säure-(1) vom Schmelzpunkt  $33-34^\circ$ , Petroselinsäure*  $C_{18} H_{34} O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 H$ . *B.* Aus dem Glycerintripetroselinat durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge (VONGERICHTEN, KÖHLER, *B.* 42, 1638). — F:  $33^\circ$  bis  $34^\circ$ . Erstarrungspunkt:  $27^\circ$ . D $_{40}^0$ : 0,8681. n $_{D}^{20}$ : 1,4533. Gibt mit wenig salpetriger Säure die bei  $54^\circ$  schmelzende stereoisomere Säure. Beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man eine Dioxystearinsäure. Mit Brom entsteht ein Dibromid (gelbbraune Masse; leicht löslich in Alkohol und Äther), das beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge unter Druck eine bei  $54^\circ$  schmelzende Säure  $C_{18} H_{32} O_4$  liefert. —  $AgC_{18} H_{33} O_2$ . Körniges Pulver; unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $Mg(C_{18} H_{33} O_2)_2$ . Nadeln (aus verdünntem Alkohol). —  $Ba(C_{18} H_{33} O_2)_2$ . Nadeln (aus Benzol + Alkohol). —  $Zn(C_{18} H_{33} O_2)_2$ . Nadeln (aus verdünntem Alkohol). —  $Pb(C_{18} H_{33} O_2)_2$ . Leicht löslich in heißem Äther, schwer in kaltem Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser.

*Glycerin-tri-petroselinat*  $C_{27} H_{50} O_6 = C_{17} H_{33} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17} H_{33}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17} H_{33}$ . *V.* Im Öle des Petersiliensamens (VONGERICHTEN, KÖHLER, *B.* 42, 1638). — Krystallinisch. F:  $32^\circ$ . Erstarrungspunkt:  $16,5^\circ$ . n $_{D}^{20}$ : 1,4619.

*Amid der Petroselinsäure*  $C_{18} H_{35} ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . Nadeln. F:  $76^\circ$  (VONGERICHTEN, KÖHLER, *B.* 42, 1638).

b) *Octadecen-(6)-säure-(1) vom Schmelzpunkt  $54^\circ$*   $C_{18} H_{34} O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 H$ . *B.* Durch Behandeln von Petroselinsäure mit wenig salpetriger Säure (VONGERICHTEN, KÖHLER, *B.* 42, 1639). — F:  $54^\circ$ . —  $Ba(C_{18} H_{33} O_2)_2$ . Krystalle (aus Benzol + Alkohol).

c) *Octadecen-(6)-säure-(1)-Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie sterisch zur Petroselinsäure oder zu deren Stereoisomeren gehören.*

6.7-Dibrom-octadecen-(6)-säure-(1), *Taririnsäure-dibromid*  $C_{18} H_{32} O_2 Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CBr \cdot CBr \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 H$ . Zur Konstitution vgl. ARNAUD, *C. r.* 134, 842. *B.* Aus Taririnsäure und Brom in Chloroform (ARNAUD, *C. r.* 114, 80; *Bl.* [3] 7, 234). — Krystallinische Masse. F:  $32^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (A., *C. r.* 114, 80;

*Bl.* [3] 7, 234). —  $\text{KC}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Br}_2$ . Nadeln (aus absolutem Alkohol) (*A.*, *C. r.* 114, 80; *Bl.* [3] 7, 234).

**6.7-Dijod-octadecen-(6)-säure-(1), Taririnsäure-dijodid**  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{I}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{10} \cdot \text{Cl} : \text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Taririnsäure und Jod in Eisessig-Lösung bei 50–60° (*ARNAUD*, *POSTERNAK*, *C. r.* 149, 220). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 48,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und den üblichen Lösungsmitteln der Fettsäuren, bildet mit Alkohol leicht übersättigte Lösungen. — Beständig gegen Lichteinwirkung. Reduktionsmittel regenerieren Taririnsäure. Durch Alkali in siedendem Alkohol wird nicht alles Jod entfernt. — Ammoniumsalz. Nadeln, schwer löslich in kaltem Alkohol.

**3. Octadecen-(9)-säuren-(1), 9-Heptadecylen- $\alpha$ -carbonsäuren**  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{C} : \text{H}$  und  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{C} : \text{H}$   
 $\text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{C} : \text{H}$  und  $\text{H} \cdot \text{C} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$

a) **Flüssige Octadecen-(9)-säure-(1), Ölsäure, Oleinsäure, Elainsäure**  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Zur Konstitution vgl.: *BARUCH*, *B.* 27, 172; *LE SUEUR*, *Soc.* 85, 1710; *HARRIES*, *THIEME*, *A.* 343, 354.

#### Vorkommen, Bildung, Darstellung.

*V.* Frei und als Ester in der Veilchenwurzel (*TIEMANN*, *KRÜGER*, *B.* 26, 2676). Frei und an Phytosterin gebunden in der Rinde von *Prunus serotina* (*POWER*, *MOORE*, *Soc.* 95, 248, 250). An Glycerin gebunden in den meisten Fetten und Ölen (*CHEVREUL*, *Recherches sur les corps gras d'origine animale* [Paris 1823], S. 75), so im Menschenfett (*CH.*, *A. ch.* [2] 2, 347, 359, 366; *HEINTZ*, *Ann. d. Phys.* 84, 258), im Hammel-, Rinder-, Gänse- und Schweinefett (*CH.*, *A. ch.* [2] 2, 359, 366), im Dorschleberöl (*BULL*, *B.* 39, 3574), im Olivenöl (*HEINTZ*, *J. pr.* [1] 70, 370), im Mandelöl und Sesamöl (*HAZURA*, *GRÜSSNER*, *M.* 10, 247), im Fett des Petersiliensamens (*VONGERICHTEN*, *B.* 9, 1126), im Behenöl von *Moringa aptera* (*WALTER*, *A.* 60, 272; *ZALESKI*, *B.* 7, 1013), im Kokosöl (*REIJST*, *C.* 1906 I, 1061; *R.* 25, 281), im Leinöl (*ERDMANN*, *BEDFORD*, *B.* 42, 1324).

*B.* Entsteht neben Isoölsäure aus *l*-Jod-stearinsäure (*S.* 387) durch Einw. alkoholischer Kalilauge (*M.* *SAIZEW*, *C.* *SAIZEW*, *A.* *SAIZEW*, *J. pr.* [2] 35, 385; *LEBEDEW*, *J. pr.* [2] 50, 61).

*Darst.* Man verseift Mandelöl (nach *BENEDIKT*, *HAZURA*, *M.* 10, 356 besser Rindertalg oder Schweinefett) mit Kalilauge, zerlegt die Seife mit Salzsäure, digeriert die freien Säuren mit Bleioxyd bei 100° und zieht das ölsäure Blei durch Äther [oder bei 65° durch Alkohol vom spezifischen Gewicht 0,82 (*SAUNDERS*, *Ch. Z.* 4, 443)] aus. Man zerlegt das Bleisalz durch Salzsäure, fällt die in Freiheit gesetzte Ölsäure mit Bariumchlorid und überschüssigem Ammoniak, krystallisiert den getrockneten Niederschlag aus Alkohol und zerlegt dann durch Weinsäure (*GOTTLIEB*, *A.* 57, 40). — Technische Ölsäure („Olein“, „Elain“) wird bei der Fabrikation der Stearinsäure („Stearin“) als Nebenprodukt gewonnen, indem man die durch Verseifung von Fetten und Ölen erhaltenen Fettsäuren erst bei Zimmertemperatur, dann in gelinder Wärme abpreßt (*F.* *GOLDSCHMIDT* in *F.* *ULLMANN'S* Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V [Berlin-Wien 1917], S. 452). — Die rohe Ölsäure läßt man bei –6° bis –7° erstarren; man befreit sie von flüssig bleibenden Verunreinigungen durch Filtration in der Kälte und reinigt sie durch Überführung in das Bleisalz (*VARRENTRAP*, *A.* 35, 199) oder das Bariumsalz (*BERTHELOT*, *A. ch.* [3] 41, 243). Trennung der Stearinsäure von der Ölsäure durch Alkohol und Essigsäure: *DAVID*, *C. r.* 86, 1416.

#### Eigenschaften.

Geruch- und geschmacklose Nadeln. *F.*: 14° (*GOTTLIEB*, *A.* 57, 43). Schmelzpunkte der binären und ternären Gemische von Ölsäure mit Palmitinsäure und mit Stearinsäure: *CARLINFANTI*, *LEVI-MALVANO*, *G.* 39 II, 353, 375. — Ölsäure zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck (*GOTTLIEB*, *A.* 57, 43), läßt sich aber im Dampfstrom bei 250° unzersetzt überdestillieren (*BOLLEY*, *BORGSMANN*, *Z.* 1866, 187).  $K_{p100}$ : 285,5–286°;  $K_{p60}$ : 264°;  $K_{p30}$ : 249,5°;  $K_{p15}$ : 232,5°;  $K_{p10}$ : 223° (*KRAFFT*, *NÖRDLINGER*, *B.* 22, 819);  $K_{p20}$ : 241° (*PARTHEIL*, *FÉRIÉ*, *Ar.* 241, 559);  $K_{p0,25}$ : 166° (*E.* *FISCHER*, *HARRIES*, *B.* 35, 2162; Siedepunkt im Vakuum des Kathodenlichts: *KRAFFT*, *WEILANDT*, *B.* 29, 1325; *CALDWELL*, *HURTLEY*, *Soc.* 95, 855. —  $D_4^{20}$ : 0,8998;  $D_4^{25}$ : 0,8540 (*EIJKMAN*, *R.* 12, 162). — Ölsäure ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. Assoziation in Phenollösung: *ROBERTSON*, *Soc.* 83, 1428. —  $n_D^{11,8}$ : 1,46214;  $n_D^{11,8}$ : 1,47115;  $n_D^{14}$ : 1,43753;  $n_D^{14}$ : 1,44606 (*EIJKMAN*, *R.* 12, 162);  $n_D^{17,7}$ : 1,46083;  $n_D^{17,7}$ : 1,46998;  $n_D^{18,9}$ : 1,41758;  $n_D^{18,9}$ : 1,42583 (*E.*, *R.* 14, 188);  $n_D^{17}$ : 1,4407 (*PARTHEIL*, *FÉRIÉ*, *Ar.* 241, 559). — Molekulare Verbrennungswärme bei konst.

Volum: 2677,6 Cal., bei konst. Druck: 2682,0 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 416). — Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1118. Dielektr.-Konst. von Ölsäure und von ölsauren Salzen: KAHLENBERG, ANTHONY, *C.* 1906 II, 1818.

Ölsäure reagiert in ungelöstem Zustande und in alkoholischer Lösung gegen Lackmus neutral (GOTTLIEB, *A.* 57, 43).

*Chemisches und biochemisches Verhalten, Verwendung, Analytisches.*

Ölsäure zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Sebacinsäure, Essigsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Kohlendioxyd, Wasser und Kohlenwasserstoffen (REDTENBACHER, *A.* 35, 195; GOTTLIEB, *A.* 57, 63). — Ölsäure wird durch geringe Mengen salpetriger Säure in Elaidinsäure umgelagert (H. MEYER, *A.* 35, 182; GOTTLIEB, *A.* 57, 52). Diese Isomerisation wird ferner bewirkt durch  $N_2O_4$  (LIDOW, *Zh.* 27, 178; *C.* 1895 I, 857; JEGOROW, *Zh.* 35, 975; *C.* 1904 I, 260), durch Salpetersäure (D: 1,2–1,25) in der Kälte (EDMED, *P. Ch.* 8, 1899, 190), durch Erhitzen mit Natriumdisulfit und Wasser auf 175° oder mit  $SO_2$ -Lösung auf 200° (M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW, *Zh.* 24, 477; *C.* 1893 I, 637; *J. pr.* [2] 50, 73). — Ölsäure nimmt bei längerer Einw. von Licht und Luft beträchtlich an Gewicht zu und wird dabei oxydiert zu Onanthaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Onanthensäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und wahrscheinlich Dioxystearinsäure (SCALA, *C.* 1898 I, 439). Veränderung bei jahrelangem Aufbewahren: v. SENKOWSKI, *H.* 25, 434. Wird von Salpetersäure lebhaft oxydiert; es entstehen hierbei flüchtige Fettsäuren (REDTENBACHER, *A.* 59, 45) und Dicarbonsäuren: Bernsteinsäure, Glutarsäure (CARETTE, *C. r.* 102, 693; *Bl.* [2] 46, 65), Adipinsäure (LAURENT, *A. ch.* [2] 66, 166; BROMEIS, *A.* 35, 105), Korksäure (L., *A. ch.* [2] 66, 157; BROMEIS, *A.* 35, 96), Azelainsäure (L., *A. ch.* [2] 66, 158, 172; ARPPE, *A.* 124, 86). Bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat und Schwefelsäure entsteht die bei 99,5° schmelzende  $\beta$ -Dioxy-stearinsäure (ALBITZKI, *B.* 33, 2910). Kaliumpermanganat oxydiert die freie Ölsäure zu Azelainsäure und anderen Säuren (A. SAIZEW, *J. pr.* [2] 33, 301). Mit alkalischer Permanganatlösung entstehen 60%  $\beta$ -Dioxy-stearinsäure (vom Schmelzpunkt 134°), wenig Pelargonsäure, 16% Azelainsäure, 16% Oxalsäure (EDMED, *Soc.* 73, 628; vgl. A. SAIZEW, *J. pr.* [2] 33, 302). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von 1 Äquivalent Alkali beobachteten HOLDM, MARCUSSEN (*B.* 36, 2658) auch das Auftreten einer Ketoxy-stearinsäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 318). Bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf eine essigsaure Lösung von Ölsäure entstehen Produkte, welche ähnliche Farbenreaktionen wie Cholesterin geben (LIFSCHÜTZ, *H.* 55, 1). MOLINARI und SONCINI (*B.* 39, 2737; vgl. HARRIES, THIEME, *B.* 39, 2844; HARRIES, *B.* 42, 447) erhielten bei der Einw. von Ozon auf Lösungen von Ölsäure das normale Ozonid  $C_{18}H_{34}O_8$ , HARRIES und THIEME (*A.* 343, 357; *B.* 39, 2844; vgl. HARRIES, *B.* 39, 3728) bei weiterer Einw. von Ozon das Perozonid  $C_{18}H_{34}O_9$ . Werden die Ölsäureozonide durch Wasser zersetzt oder wird ölsaures Natrium in wäbr. Lösung durch Ozon oxydiert, so erhält man Pelargonaldehyd und den Halbaldehyd der Azelainsäure bzw. Pelargonsäure und Azelainsäure (HARRIES, THIEME, *A.* 343, 355). Reaktion der Ölsäure mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung: LEYS, *Bl.* [4] 1, 543, 633. — Ölsäure wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 200–210° zu Stearinsäure reduziert (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1876, 579). Die Reduktion zu Stearinsäure erfolgt ferner beim Leiten eines Gemenges von Ölsäuredämpfen und Wasserstoff über fein verteiltes Nickel oder Kupfer bei 280–300° (SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] 16, 73), beim Auftropfen von Ölsäure auf mit Nickel präparierte Bimssteinstücke, die im Wasserstoffstrom auf 170–200° erhitzt werden (ERDMANN, BEDFORD, *B.* 42, 1325; E., D. R. P. 211669; *C.* 1909 II, 667), beim Einleiten von Wasserstoff in eine wäbr. Lösung von ölsaurem Kalium in Gegenwart von kolloidalem Palladium bei gewöhnlicher Temperatur (PAAL, ROTHE, *B.* 41, 2283). Untersuchungen über die Wirkung geschwinder Metalle bei der Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure: FOKIN, *C.* 1906 II, 758; *Z. El. Ch.* 12, 749, 795; *C.* 1907 II, 1324; 1908 II, 1995. Reduktion von ölsaurem Natrium durch Erhitzen mit Wasserstoff unter hohem Druck in Gegenwart von Kupferoxyd: IPATJEW, *B.* 42, 2091; *C.* 1909 II, 1728. Reduktion von Ölsäure zu Stearinsäure durch Wasserstoff unter dem Einfluß elektrischer Glimmentladungen: DE HEMPTINNE, D. R. P. 167107; *C.* 1906 I, 801. Elektrolytische Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure: PETERSEN, *C.* 1905 II, 305; *Z. El. Ch.* 11, 549; BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 187788; *C.* 1907 II, 1287. — Ölsäure liefert mit Brom flüssige  $\beta$ -Dibrom-stearinsäure (OVERBECK, *A.* 140, 42); Wärmetönung bei der Addition von Brom: LUGNIN, KABLUKOW, *C.* 1907 II, 133. Bei Behandlung von Ölsäure mit Chlorwasserstoff in Eisessig entsteht  $\beta$ - oder  $\alpha$ -Chlor-stearinsäure (PROTOWSKI, *B.* 23, 3532). Bei Einw. von Bromwasserstoff in Eisessig (PROTOWSKI, *B.* 23, 2532) oder bei der Einw. von Metallbromid und starker Säure (BAYER & Co., D. R. P. 186740; *C.* 1907 II, 1030) entsteht  $\beta$ - oder  $\alpha$ -Brom-stearinsäure. Mit Phosphortrijodid und wenig Wasser bildet sich  $\alpha$ -Jod-stearinsäure (M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW, *J. pr.* [2] 35, 384). Ölsäure addiert unterchlorige Säure unter

Bildung von Chloroxystearinsäure (ALBITZKI, *Ж.* 31, 76; *C.* 1899 I, 1069; *J. pr.* [2] 61, 66), zu deren Darstellung man zweckmäßig Chlor auf die Lösungen von ölsäuren Alkalien in Gegenwart von Alkalicarbonaten einwirken läßt (Konsortium f. elektrochem. Ind., D. R. P. 212001; *C.* 1909 II, 766). — Einw. von Schwefel auf Ölsäure: BENEDIKT, ULZER, *M.* 8, 210; ALT-SCHUL, *P. C. H.* 36, 609. Beim Erhitzen von Ölsäure mit Schwefel und Alkalicarbonaten auf etwa 300° bilden sich braune, direkt färbende Baumwollfarbstoffe (LEPETIT, DOLLFUS & GANSER, D. R. P. 118701; *C.* 1901 I, 655). — Ölsäure verbindet sich mit konz. Schwefelsäure in der Kälte zum Schwefelsäureester der *α*-Oxy-stearinsäure  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}) \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 223) (SSABANEJEW, *B.* 10 Ref., 239; SHUKOW, SCHESTAKOW, *C.* 1903 I, 825). Beim Erhitzen von Ölsäure mit konz. Schwefelsäure auf 80–85° entsteht

O

$\gamma$ -Stearolacton,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_{13} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$  (SHUKOW, SCHESTAKOW, *Ж.* 40, 832; *C.* 1908 II, 1414). Temperaturerhöhung beim Mischen von Ölsäure mit konz. Schwefelsäure: RICHTER, *Z. Ang.* 20, 1613. — Beim Erhitzen von Ölsäure mit Zinkchlorid entstehen Additionsprodukte, welche beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und nachfolgender Vakuumdestillation neben anderen Produkten  $\gamma$ -Stearolacton und Isoölsäure liefern (BENEDIKT, *M.* 11, 83). — Bei der Kalischmelze vo. Ölsäure entstehen Palmitinsäure in fast theoretischer Ausbeute, Essigsäure in sehr viel geringerer Ausbeute und etwas Oxalsäure, dagegen nicht Pelargonsäure, Azelainsäure oder Dioxystearinsäure (EDMED, *Soc.* 73, 627; vgl. VARRENTRAPP, *A.* 35, 196).

Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* 95, 319. Kondensation von Ölsäure mit Benzol oder mit Naphthalin bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure: TWITCHELL, *Am. Soc.* 22, 22.

Ölsäure übt im Organismus von Hunden und Kaninchen eine hämolytische Wirkung aus (FAUST, *A. Pth.* 1908, Suppl.-Bd. [Schmiedeberg-Festschr.], S. 171).

Technische Ölsäure dient hauptsächlich zur Seifenfabrikation, ferner in der Textilindustrie zum Schmelzen der Wolle und zur Fabrikation von Textilölen. Verwendung zur Herstellung fettlöslicher Farbstoffe: GRONEWALD & STOMMEL, D. R. P. 147362; *C.* 1904 I, 331.

Nachweis: Man löst etwas Baumwolle in konz. Schwefelsäure, fügt einige Tropfen des auf Ölsäure zu prüfenden Oles hinzu und läßt unter Schütteln Wasser eintropfen; bei Gegenwart von Ölsäure tritt Rotfärbung auf, die bei weiterem Wasserzusatz in Violett übergeht (MANEA, *C.* 1908 II, 1702). Spektroskopischer Nachweis der Ölsäure: LIFSCHÜTZ, *H.* 56, 446.

Versuche zur quantitativen Bestimmung der Ölsäure auf Grund der Löslichkeit ihres Bariumsalzes: FARNSTEINER, *C.* 1899 I, 546. — Über die Bestimmung der Jodzahl vgl.: DIETERICH, *C.* 1896 II, 122; 1897 I, 201; HEFELMANN, *C.* 1897 I, 201; MASCARELLI, BLASI, *G.* 37 I, 118.

#### Ölsäure Salze, Oleate.

Ammoniumsalz. Vgl. darüber: *Gm.* 4, 1491; QUINCKE, *Ann. d. Physik* [N. F.] 53, 594; WALLERANT, *C. r.* 143, 694. —  $\text{LiC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$ . Krystallschuppen (aus Alkohol). 100 ccm Wasser von 18° lösen 0,0678 g, 100 ccm Wasser von 25° 0,1315 g, 100 ccm Alkohol (D: 0,797) von 18° 0,9080 g, 100 ccm Alkohol von 25° 1,0030 g (PARTHEIL, FÉRIÉ, *Ar.* 241, 559). Unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther (SCHÖN, *A.* 244, 264). —  $\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2 + \text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$ . Scheidet mit viel Wasser Ölsäure ab (KRAFFT, STERN, *B.* 27, 1753). —  $\text{NaC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$ . Krystallisiert aus absolutem (nicht aus wasserhaltigem) Alkohol (VARRENTRAPP, *A.* 35, 202). F: 232–235° (KRAFFT, *B.* 32, 1599). Löst sich in 10 Tln. Wasser bei 12°, in 20,6 Tln. Alkohol (D: 0,821) bei 13°, in 10 Tln. Alkohol bei 32°, in 100 Tln. siedendem Äther (CHEVREUL; vgl. *Gm.*, 4, 1493). Verhalten der wäbr. Lösung beim Verdünnen mit Wasser: KRAFFT, STERN, *B.* 27, 1753; K., WIGLOW, *B.* 28, 2569; K., STRUTZ, *B.* 29, 1329; QUINCKE, *Ann. d. Physik* [N. F.] 53, 594. Wird aus der wäbr. Lösung durch NaCl abgeschieden (*Gm.*). Technisches Salz, durch Verseifung von Olivenöl dargestellt, dient als medizinische Seife (*Sapo medicatus*). —  $\text{KC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$ . Durchsichtige Gallerte (CHEVREUL; vgl. *Gm.* 4, 1491). Über die Bildung fließend weicher Krystalle aus Alkohol s. LEHMANN, *Ph. Ch.* 18, 91. Löslich in 4 Tln. kaltem Wasser, in 2,15 Tln. Alkohol (D: 0,821) bei 10°, in 1 Tl. Alkohol bei 50°, in 29,1 Tln. siedendem Äther. Wird durch viel Wasser hydrolysiert zu unlöslichem saurem Salz und freiem Kaliumhydroxyd (CHEVREUL, vgl. *Gm.* 4, 1491; QUINCKE). —  $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ . Grüner Niederschlag. Ist bei 100° flüssig. Löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Äther (SCHÖN, *A.* 244, 264) und Benzol (KAHLENBERG, *C.* 1902 I, 1040). — Silbersalz. Weißer voluminöser Niederschlag (V., *A.* 35, 202; GOTTLIEB, *A.* 57, 44). —  $\text{Mg}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ . Körnchen (CH.; vgl. *Gm.* 4, 1494). —  $\text{Ca}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ . Pulver, löslich in Alkohol und Äther (CH.; vgl. *Gm.* 4, 1494). —  $\text{Sr}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ . Pulver, löslich

in Alkohol (CH.; vgl. *Gm.* 4, 1494). —  $Ba(C_{18}H_{33}O_2)_2$ . Krystallpulver. Backt bei 100° zusammen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol (GOTTLIEB, *A.* 57, 41, 46). Löslichkeit in Benzol, kaltem Alkohol, Chloroform, Petroläther: FARNSTEINER, *C.* 1899 I, 546. —  $Zn(C_{18}H_{33}O_2)_2$ . Weißer Niederschlag (CH.; vgl. *Gm.* 4, 1494). —  $Hg(C_{18}H_{33}O_2)_2$ . F: 102–103° (TICHBORNE, *J.* 1885, 1443). —  $Al(C_{18}H_{33}O_2)_3$  (bei 100°). Unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in heißem Äther und Benzol (SCHÖN, *A.* 244, 267). —  $Pb(C_{18}H_{33}O_2)_2$ . Pulverig. F: ca. 80° (GOTTLIEB, *A.* 57, 45). Löslich in Äther (VARRENTTRAPP, *A.* 35, 197). —  $Pb(C_{18}H_{33}O_2)_2 + 2PbO$ . Körniger Niederschlag. Unlöslich in Äther und Alkohol (SCHÖN, *A.* 244, 265). —  $Mn(C_{18}H_{33}O_2)_2$ . Fleischfarbener Niederschlag. Wenig löslich in heißem Alkohol, löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol, leicht in Äther (SCHÖN, *A.* 244, 266). —  $Fe(C_{18}H_{33}O_2)_2$ . Rotbrauner Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin (SCHÖN, *A.* 244, 266). — Kobaltsalz. Dunkelrot, wird beim Erhitzen auf 120° braun, leicht löslich in Benzol (KAHLENBERG, *C.* 1902 I, 1040). — Nickelsalz. Grün, amorph, leicht löslich in Benzol (K., *C.* 1902 I, 1040).

*Umwandlungsprodukte der Ölsäure von nicht vollständig bekannter Konstitution.*

Normales Ölsäure-ozonid  $C_{18}H_{34}O_5 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot \underset{\text{O}_3}{\text{CH}} - \text{CH} \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . B.

Man läßt auf eine Lösung von Ölsäure in Eisessig Ozon einwirken, verdünnt dann mit Wasser und neutralisiert mit Natriumdicarbonat (MOLINARI, SONCINI, *B.* 39, 2737; HARRIES, THIEME, *B.* 39, 2844; H., *B.* 42, 447). Beim Waschen des Ölsäureozonidperoxyds  $C_{18}H_{34}O_5$  (s. u.) mit Wasser und Natriumdicarbonatlösung (HARRIES, THIEME, *B.* 39, 2844). — Dickflüssiges gelbliches Öl.  $D_{20}^{25}$ : 1,0218;  $D_{20}^{22}$ : 1,0205 (MOLINARI, BAROSI, *B.* 41, 2795);  $D_{20}^{21}$ : 1,023;  $D_{20}^{20}$ : 1,0216;  $n_D^{25}$ : 1,45775;  $n_D^{22}$ : 1,46021;  $n_D^{21}$ : 1,47045 (H., *B.* 42, 449). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Schwefelkohlenstoff und absolutem Alkohol, schwer löslich in Hexan, unlöslich in kaltem Petroläther (M., B., *B.* 41, 2795). Verpufft schwach beim Erhitzen auf dem Platinblech (H., Th., *B.* 39, 2845). Über die Spaltung beim Erhitzen im Vakuum auf 120° vgl.: M., S., *B.* 39, 2738. Zersetzt Kaliumjodid unter Abscheidung von Jod (M., B., *B.* 41, 2795). Wird beim Erwärmen mit Wasser primär in Pelargonaldehyd, Azelainsäure-halbaldehyd-peroxyd, Pelargonaldehyd-peroxyd und Azelainsäure-halbaldehyd gespalten; die wäbr. Lösung zeigt die Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion (H., *B.* 42, 450); sekundäre Zersetzungsprodukte sind Azelainsäure und Pelargonsäure (H., *B.* 42, 452; vgl. H., Th., *B.* 39, 2845; H., TÜRK, *B.* 39, 3737). Gibt beim Kochen mit wäbr. Alkalien Pelargonaldehyd (vgl. H., *B.* 39, 3731), Pelargonsäure, Azelainsäure, eine Säure  $C_{18}H_{32}O_6$  (s. u.) und eine Säure  $C_{18}H_{36}O_3$  (s. u.) (M., S., *B.* 39, 2739). Gibt beim Erwärmen mit Kaliumdisulfidlösung auf dem Wasserbade Azelainsäure, Pelargonsäure, die Säure  $C_{18}H_{36}O_3$ , die Säure  $C_{18}H_{32}O_6$ , Pelargonaldehyd, eine Verbindung  $C_{27}H_{54}O_3$  (vielleicht trimolekularer Pelargonaldehyd (s. u.) und einen Aldehyd  $C_{18}H_{36}O_2$  (?), welcher ein bei 54° schmelzendes Semicarbazon  $C_{18}H_{36}O_2N_3$  liefert (M., B., *B.* 41, 2795).

Säure  $C_{18}H_{36}O_3$ . B. Beim Erwärmen von normalem Ölsäureozonid  $C_{18}H_{34}O_5$  mit wäbr. Alkalien (MOLINARI, SONCINI, *B.* 39, 2740), oder mit Kaliumdisulfidlösung auf dem Wasserbade, neben anderen Produkten (M., BAROSI, *B.* 41, 2797). Beim Erwärmen von Triolein-ozonid mit 30%iger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade, neben anderen Produkten (M., FENAROLI, *B.* 41, 2790). — Teigartige Masse, schwach gelblich. F: 41° (M., B.). Destilliert im Vakuum unzersetzt bei 225° (M., S.). Gibt ein in Wasser unlösliches Calciumsalz (M., S.; M., B.).

Säure  $C_{18}H_{32}O_6$ . B. Beim Erwärmen von normalem Ölsäureozonid  $C_{18}H_{34}O_5$  mit wäbr. Alkalien (MOLINARI, SONCINI, *B.* 39, 2740) oder mit Kaliumdisulfidlösung auf dem Wasserbade, neben anderen Produkten (M., BAROSI, *B.* 41, 2798). Beim Erwärmen von Triolein-ozonid mit 30%iger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade, neben anderen Produkten (M., FENAROLI, *B.* 41, 2790). — Dickflüssiges durchscheinendes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum. Wird durch Kaliumpermanganat zu Azelainsäure oxydiert (M., S.). — Calciumsalz. Löslich (M., S.). — Eisensalz. Unlöslich (M., S.).

Verbindung  $C_{27}H_{54}O_3$  [vielleicht Parapelargonaldehyd ( $C_9H_{18}O_3$ )]. B. Beim Erwärmen von normalem Ölsäureozonid  $C_{18}H_{34}O_5$  mit Kaliumdisulfidlösung, neben anderen Produkten (MOLINARI, BAROSI, *B.* 41, 2798). — Krystallinische Masse. F: 28°. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform und Äther; unlöslich in Alkalien und Disulfid. Zeigt schwache Aldehydreaktion.

Ölsäure-ozonid-peroxyd  $C_{18}H_{34}O_5 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot \underset{\text{O}_3}{\text{CH}} - \text{CH} \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . B.

Aus Ölsäure in Chloroform mittels Ozons (HARRIES, THIEME, *A.* 343, 357; HARRIES, *B.* 39, 3728). — Wasserklare, beinahe glasige Masse (aus Essigester durch Petroläther). Verpufft

schwach auf dem Platinblech. Gibt beim Waschen mit Wasser und Natriumdicarbonat-Lösung das normale Ölsäureozonid  $C_{19}H_{34}O_5$  (H., TH., B. 39, 2845). — Wird beim Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in Azelainsäure, den Halbaldehyd der Azelainsäure, Pelargonsäure und den Pelargonaldehyd gespalten (H., TÜRK, B. 39, 3733).

#### Funktionelle Derivate der Ölsäure.

**Methylester der Ölsäure**  $C_{19}H_{36}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Ölsäure, Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (LAURENT, A. ch. [2] 65, 299). Durch Erwärmen von Cocosfett mit 2% Chlorwasserstoff enthaltendem Methylalkohol, neben anderen Produkten (HALLER, YOUSSEFIAN, C. r. 143, 805). — Öl.  $D^{18}$ : 0,879 (L.). — Geht bei Behandlung mit Mercuronitrat in Elaidinsäuremethylester über (L.).

**Äthylester**  $C_{20}H_{38}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Ölsäure, Alkohol und konz. Schwefelsäure (LAURENT, A. ch. [2] 65, 298). Durch Einw. alkoholischer Salzsäure auf Triolein (BERTHELOT, A. ch. [2] 41, 248). — Öl.  $D^{16}$ : 0,871 (L.). Magnetische Rotation: PERKIN, Soc. 45, 576. — Gibt bei der Reduktion mit Wasserstoff in Äther in Gegenwart von Platinschwarz Stearinsäureäthylester (WILLSTÄTTER, MAYER, B. 41, 1477). Liefert beim Erhitzen mit Natrium und absolutem Alkohol Oleinalkohol  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2 \cdot OH$  (BOUEVAULT, BLANC, C. r. 137, 328; Bl. [3] 31, 1210; D. R. P. 164294; C. 1905 II, 1701). Jodierung durch Einw. von Jod, Wasser und Quecksilberoxyd: J. D. RIEDEL, D. R. P. 202790; C. 1908 II, 1549.

**Isoamylester**  $C_{23}H_{44}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . B. Aus Ölsäure und Isoamylalkohol in Gegenwart von Pankreasgewebe bei 36° (POTTEVIN, C. r. 138, 378). — Flüssig.  $D^{16}$ : 0,897.

**$\alpha$ -Monooleat des Glycerins**, Glycerin- $\alpha$ -olein,  $\alpha$ -Monoolein  $C_{21}H_{40}O_4 = C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Bei 4-stündigem Erhitzen von 1 Mol-Gew.  $\gamma$ -Chlorpropylenglykol mit mehr als 1 Mol.-Gew. Natriumoleat im kohlenensäuregefüllten Rohr auf 140° (GUTH, Z. B. 44, 90). Aus 2 Tln. Kaliumoleat und 0,8 Tln.  $\gamma$ -Chlorpropylenglykol bei 180° im kohlenensäuregefüllten Rohre (KRAFFT, B. 36, 4343). — F: 35° (K.). Im Vakuum unzersezt destillierbar (K.).

Als Glycerinmonoolein  $C_{21}H_{40}O_4$  von ungewisser Konstitution und Einheitlichkeit sind anzusehen:

a) Monoolein von BERTHELOT  $C_{21}H_{40}O_4 = C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot O \cdot C_3H_5(OH)_2$ . B. Bei 18-stündigem Erhitzen von Ölsäure mit überschüssigem Glycerin auf 200° (BERTHELOT, A. ch. [2] 41, 243). — Erstarrt langsam bei 15–20°.  $D^{21}$ : 0,947.

b) Monoolein von POTTEVIN  $C_{21}H_{40}O_4 = C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot O \cdot C_3H_5(OH)_2$ . B. Aus Ölsäure und Glycerin durch Pankreas-Lipase (POTTEVIN, C. r. 136, 1152).

**Myristinat-palmitat-oleat des Glycerins**, Glycerin-myristin-palmitin-olein, Myristin-palmitin-olein, Myristopalmitoolein  $C_{51}H_{98}O_6 = C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31})(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})$ . V. In den in Aceton am leichtesten löslichen Anteilen von Oleum cacao (KLIMONT, M. 23, 57). — Weiche Krystallmasse. F: 25–27°. — Gibt bei der Verseifung ein Gemisch, aus dem Palmitinsäure isoliert werden konnte.

**Dipalmitat-oleat des Glycerins**, Glycerin-dipalmitin-olein, Dipalmitin-olein, Oleodipalmitin  $C_{53}H_{100}O_6 = C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31})_2(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})$ .

a) Präparat von Klimont. V. Im Fett von Stillingia sebifera (KLIMONT, M. 24, 408). Im Borneotalg (K., M. 25, 931). Im Kakaofett (Oleum cacao) (K., M. 26, 565). — Krystalle (aus viel Aceton + etwas Chloroform). Schmelzpunkt des Präparats aus Kakaofett und aus Borneotalg: 38°, des Präparates aus Stillingiaöl: 37° (K., M. 26, 566). Schmilzt nach dem Schmelzen und Wiedererstarren bei 28–29° (K., M. 25, 932). Löslich in Äther, Chloroform, Amylalkohol.

b) Präparat von Hansen. V. Im tierischen Fett (HANSEN, C. 1902 I, 1116). — F: 48°.

**Palmitat-stearat-oleat des Glycerins**, Glycerin-palmitin-stearin-olein, Palmitin-stearin-olein, Palmitostearoolein  $C_{55}H_{104}O_6 = C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31})(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})$ .

a) Präparat von Klimont. V. In der Kakaobutter (KLIMONT, M. 23, 55). — Weiße Drusen. F: 31,3°.

b) Präparat von Hansen. V. Im tierischen Fett (HANSEN, C. 1902 I, 1116). — F: 42°.

**$\alpha\beta$ -Distearat- $\alpha'$ -oleat des Glycerins**, Glycerin- $\alpha\beta$ -distearin- $\alpha'$ -olein,  $\alpha\beta$ -Distearin- $\alpha'$ -olein,  $\alpha'$ -Oleo- $\alpha\beta$ -distearin  $C_{57}H_{106}O_6 = C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33}$ . B. Aus  $\alpha\beta$ -Distearin durch Erhitzen mit Ölsäure analog der Bildung

des isomeren  $\alpha,\alpha'$ -Distearin- $\beta$ -oleins (KREIS, HAFNER, C. 1904 II, 413). — Zeigt doppelten Schmelzpunkt:  $29-31^\circ$  und  $42^\circ$ .

$\alpha,\alpha'$ -Distearat- $\beta$ -oleat des Glycerins, Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -distearin- $\beta$ -olein,  $\alpha,\alpha'$ -Distearin- $\beta$ -olein,  $\beta$ -Oleo- $\alpha,\alpha'$ -distearin  $C_{57}H_{106}O_6 = C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33}$ . B. Durch 10-stündiges Erhitzen von  $\alpha,\alpha'$ -Distearin mit Ölsäure unter vermindertem Druck in einer Wasserstoffatmosphäre auf  $200^\circ$ , neben viel Tristearin (KREIS, HAFNER, B. 36, 2772). Beim 6-stündigen Erhitzen gleicher Gewichtsmengen  $\alpha,\alpha'$ -Distearin und Ölsäureanhydrid auf  $170^\circ$  unter 20–25 mm Druck und Durchleiten von  $CO_2$  (GRÜN, SCHACHT, B. 40, 1782). — Nadelchen (aus Äther und Alkohol). Die auskristallisierte Substanz schmilzt bei  $42^\circ$ ; die durch Erkalten erstarrte Schmelze zeigt doppelten Schmelzpunkt:  $28-30^\circ$  und  $42^\circ$  (K., H.). Die auskristallisierte Substanz schmilzt kurz nach der Darstellung bei  $42^\circ$ , nach 1-jährigem Lagern bei  $41^\circ$  und  $55^\circ$ ; die wiedererstarnte Schmelze zeigt den Schmelzpunkt  $42^\circ$  (G., SCH.). Leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol (G., SCH.).

Natürliches Oleodistearin  $C_{57}H_{106}O_6 = C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})_2(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})$  (möglicherweise Gemisch von  $\alpha,\beta$ -Distearin- $\alpha'$ -olein und  $\alpha,\alpha'$ -Distearin- $\beta$ -olein). V. Im Mkanifett (aus den Samen von Stearodendron Stuhlmanni Eryl.) (HEISE, C. 1896 I, 608; HENRIQUES, KÜNE, B. 32, 387). In der Kokumbutter (von Garcinia indica Choisy (HEISE, C. 1897 I, 565)). In der Kakaobutter (FRITZWEILER, C. 1902 I, 1113). Im Kakaofett (Oleum cacao) und wahrscheinlich im chinesischen Talg (Oleum stillingiae) (KLIMONT, M. 26, 564). Im Borneotalg (dem Fett der Früchte der Dipterocarpus-Arten) (KLIMONT, M. 25, 931). Im Fett der Früchte von Chaillatia toxicaria (POWER, TUTIN, Am. Soc. 28, 1175). — Ein aus Mkanifett hergestelltes, durch wiederholte Krystallisation aus Äther-Alkohol gereinigtes Präparat zeigte folgende Eigenschaften: Schneeweiße, eng verwachsene Krystalle; leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol. Die auskristallisierte Substanz schmilzt bei  $45-46^\circ$ , die durch Erkalten wieder erstarrte Schmelze zeigt den Schmelzpunkt  $39-40^\circ$  (HEN., KÜ.). — Liefert mit Chlorjod ein sehr beständiges Additionsprodukt  $C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})_2(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33}Cl)$  (HEN., KÜ.). Wird durch Einleiten der roten Dämpfe aus Nitrit und Schwefelsäure in Distearinelaiddin umgelagert (HEN., KÜ.).

$\alpha,\beta$ -Dioleat des Glycerins, Glycerin- $\alpha,\beta$ -diolein,  $\alpha,\beta$ -Diolein  $C_{39}H_{72}O_5 = C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33}) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 2,3-Dibrom-propanol-(1) und Natriumoleat (GUTH, Z. B. 44, 91). — Öl. Erstarrt gegen  $0^\circ$ .

$\alpha,\alpha'$ -Dioleat des Glycerins, Glycerin- $\alpha,\alpha'$ -diolein,  $\alpha,\alpha'$ -Diolein  $C_{39}H_{72}O_5 = C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33}$ . B. Aus 1,3-Dichlor-propanol-(2) und Natriumoleat (GUTH, Z. B. 44, 91). — Öl. Erstarrt gegen  $0^\circ$ .

Glycerindiolein  $C_{39}H_{72}O_5 = C_3H_5(OH)(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})_2$ , von zweifelhafter Konstitution und Einheitlichkeit entsteht durch Erhitzen von Glycerin-monolein (aus Glycerin und Ölsäure) mit überschüssiger Ölsäure auf  $250^\circ$  (BERTHELOT, A. ch. [3] 41, 250). Durch Erhitzen von Glycerin-triolein mit Glycerin auf  $200^\circ$  (B.). — Öl. Beginnt bei  $10-15^\circ$  zu krystallisieren.  $D_{20}^{25}$ : 0,921.

Stearatdioleat des Glycerins, Glycerin-stearin-diolein, Stearin-diolein, Stearodiolein  $C_{57}H_{106}O_6 = C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})_2$ . V. Im Menschenfett (PABERIL, FÉRIÉ, Ar. 241, 568).

Trioleat des Glycerins, Glycerin-triolein, Triolein  $C_{57}H_{104}O_6 = C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33}$ . V. Hauptbestandteil der fetten Öle, in geringer Menge in den festen Fetten (vgl.: CHEVREUL, A. ch. [2] 2, 366; BERTHELOT, A. ch. [3] 41, 252; Gm. 4, 1508). Kommt in der Butter höchstens in geringer Menge vor (CALDWELL, HURLEY, Soc. 95, 858). — B. Durch Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger Ölsäure auf  $240^\circ$  (BERTHELOT, A. ch. [3] 41, 251). Aus 1,2,3-Tribrom-propan durch Erhitzen mit Natriumoleat (GUTH, Z. B. 44, 92). Aus Glycerinmonolein und Ölsäure durch Pankreas-Lipase (POTTEVIN, C. r. 138, 378). — Darst. Läßt man Olivenöl 24 Stunden mit kalter Natronlauge stehen, so bleibt Triolein allein unverseift (KEWYCK; vgl. Gm. 4, 1509). — Farb-, geruch- und geschmackloses Öl. Erstarrt bei  $-4^\circ$  bis  $-5^\circ$  (Gv.). Siedet unter 18 mm Druck bei  $235-240^\circ$  nicht ganz ohne Zersetzung (Gv.).  $D_{20}^{25}$ : 0,915 (Po.). Wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther (B.). — Gibt bei Behandlung mit salpetriger Säure Trielaiddin (H. MEYER, A. 35, 177). Liefert mit Brom Glycerin-tris-dibromstearin, aus dem durch asymmetrische Spaltung mittels Lipase rechtsdrehende Dibromstearinsäure und ein gleichfalls rechtsdrehendes Glycerid gewonnen werden können (NEUBERG, ROSENBERG, C. 1908 I, 515; vgl. dagegen LEWKOWITSCH, Ch. Z. 32, 54). Gibt in Petroleumhexan mit ozonisierter Luft das Ozonid  $C_{57}H_{104}O_{15}$  (MOLINARI, FENAROLI, B. 41, 2789). Reaktion mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung: LEYS, Bl. [4] 1, 543. Reaktion mit konz. Schwefelsäure: GEITEL, J. pr. [2] 37, 68. Temperaturerhöhungen beim Mischen mit konz. Schwefelsäure: RICHTER, Z. Ang. 20, 1613. Wird durch Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung zerlegt in Glycerin und Oleinhydroxamsäure (MORELLI, R. A. L. [5] 17 II, 77).

Triolein-ozonid  $C_{57}H_{104}O_{15} =$   
 $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot \overset{O_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot \overset{O_3}{\underset{|}{O}} \cdot CH(CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot \overset{O_3}{\underset{|}{CH}} \cdot CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim

Einleiten von ozonisierter Luft in eine Petroleumhexan-Lösung von Triolein (MOLINARI, FENAROLI, B. 41, 2789). — Dickflüssiges, fast gallertiges, farbloses Öl. Zersetzt sich bei 136°. Löslich in Äther, Essigsäure, Benzol und Chloroform. — Gibt beim Erhitzen mit 30%iger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade Glycerin, Azelainsäure, Pelargonsäure, die Säure  $C_{15}H_{26}O_2$  (s. S. 466) und die Säure  $C_{13}H_{22}O_2$  (s. S. 466).

Dioleat des Mannitans, Mannitan-diolein  $C_{42}H_{76}O_7 = C_6H_5O(OH)_2(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})_2$  s. Bd. I, S. 540.

Ölsäureanhydrid  $C_{36}H_{66}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . B. Durch 6-stündiges Erhitzen von Ölsäure mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenem Rohr auf 150° (ALBITZKI, JK. 31, 103; C. 1899 I, 1070). — F: 22–24°. — Liefert beim 6-stündigen Erhitzen mit der gleichen Menge  $\alpha, \alpha'$ -Distearin auf 170° unter 20–25 mm in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre Glycerin- $\alpha, \alpha'$ -distearin- $\beta$ -olein (GRÜN, SCHACHT, B. 40, 1782).

Ölsäurechlorid  $C_{18}H_{33}OCl = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot COCl$ . B. Aus Ölsäure und Phosphortrichlorid (ASCHAN, B. 31, 2349). — Flüssig.  $Kp_{13,5}$ : 213° (KRAFFT, TRITSCHLER, B. 33, 3584).

Ölsäureamid  $C_{18}H_{35}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Eintropfen des Ölsäurechlorids in konz. Ammoniak (ASCHAN, B. 31, 2349). Man läßt Mandelöl (ROWNEY, J. 1855, 532) oder Haselnußöl mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte stehen (CARLET, J. 1859, 368). — Schuppen (aus verdünntem Alkohol). F: 75–76° (A.).

Oleinhydroxamsäure bzw. Oleinhydroximsäure  $C_{18}H_{35}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot C(N \cdot OH) \cdot OH$ . B. Durch Behandlung von Triolein mit Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung (MORELLI, R. A. L. [5] 17 II, 77). — Nadela (aus Petroläther). F: 61°. Sehr leicht löslich in den meisten Solvenzien, weniger löslich in Petroläther. Färbt sich mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung rotviolett.

b) *Feste Octadecen-(9)-säure-(1), Elaidinsäure*  $C_{18}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. HARRIES, THIEME, A. 343, 354.

B. Aus Ölsäure durch Umlagerung; diese erfolgt bei der Einw. von salpetriger Säure (H. MEYER, A. 35, 174; GOTTLIEB, A. 57, 52; FARNSTEINER, C. 1899 I, 545), bei der Einw. von  $N_2O_4$  (LIDOW, JK. 27, 178; C. 1895 I, 857; JEGOROW, JK. 35, 975; C. 1904 I, 260), bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,2–1,25) (EDMED, P. Ch. S. No 213), beim Erhitzen mit einer konz. wäbr. Lösung von Natriumdisulfit auf 175° oder mit  $SO_2$ -Lösung auf 200° (M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW, JK. 24, 477; C. 1893 I, 637; J. pr. [2] 50, 73). — Durch Verseifung von Trielaidin mit Alkalilauge (BOUDET, A. 4, 11; H. MEYER, A. 35, 178).

Blätter (aus Alkohol). F: 44–45° (H. MEYER), 51–52° (M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW). — Destilliert bei gewöhnlichem Druck zum Teil unzersetzt (BOUDET, A. 4, 12; H. MEYER, A. 35, 182).  $Kp_{100}$ : 287,5–288°;  $Kp_{50}$ : 266°;  $Kp_{30}$ : 251,5°;  $Kp_{15}$ : 234°;  $Kp_{10}$ : 225° (KRAFFT, NÖRDLINGER, B. 22, 819); Siedepunkt im Vakuum des Kathodenlichtes: K. WEILANDT, B. 29, 1325. —  $D_{20}^{20}$ : 0,8505 (EIJKMAN, R. 12, 163). — Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther (BOUDET; H. MEYER). —  $n_D^{20}$ : 1,43583;  $n_D^{25}$ : 1,44425; Molekularrefraktion: EIJKMAN, R. 12, 163. Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 2664,3 Cal., bei konst. Volum: 2659,9 Cal. (STOHMANN, Ph. Ch. 10, 416). — Reagiert auf Lackmus stark sauer (GOTTLIEB, A. 57, 55).

Geht beim Erhitzen mit  $SO_2$ - oder  $NaHSO_3$ -Lösung zu etwa 20% in Ölsäure über (ALBITZKI, JK. 31, 76; C. 1899 I, 1069). — Gibt in Chloroform mit Ozon das Ozonidperoxyd  $C_{18}H_{34}O_6$  (s. S. 470) (HARRIES, THIEME, A. 343, 357). Liefert bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat und Schwefelsäure die bei 136,5° schmelzende  $\beta, \gamma$ -Dioxy-stearinsäure (ALBITZKI, B. 33, 2910). Mit alkalischer Permanganatlösung entstehen 33%  $\beta, \gamma$ -Dioxy-stearinsäure (vom Schmelzpunkt 99°), 13–14% Pelargonsäure, 26% Azelainsäure und 15–20% Oxalsäure (EDMED, Soc. 78, 629; vgl. A. SAIZEW, J. pr. [2] 33, 315). Chromsäure gibt dieselben Oxydationsprodukte (EDMED). — Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 200–210° zu Stearinsäure reduziert (GOLDSCHMIEDT, J. 1876, 579); desgleichen durch Wasserstoff bei 280–300° in Gegenwart von Nickel oder Kupfer (SABATIER, MAILHE, A. ch. [8] 16, 73). — Verbindet sich mit Brom zu fester  $\beta, \gamma$ -Dibrom-stearinsäure (OVERBECK, A.

140, 62; ALBITZKI, *J. pr.* [2] 87, 306; Wärmetönung bei der Addition von Brom: LUGININ, KABLUKOW, *C.* 1907 II, 133. Elaidinsäure addiert unterchlorige Säure unter Bildung von Chloroxystearinsäure (ALBITZKI, *HK.* 31, 76; *C.* 1899 I, 1068; *J. pr.* [2] 61, 68). Verbindet sich mit Nitrosylchlorid zu Elaidinsäurenitrosochlorid (s. u.) (TILDEN, FORSTER, *Soc.* 65, 329). — Elaidinsäure verbindet sich bei ca. 50° mit konz. Schwefelsäure (ebenso wie Ölsäure) zum Schwefelsäureester der  $\iota$ -Oxy-stearinsäure (TSCHERBAKOW, A. SAIZEW, *J. pr.* [2] 57, 27). Beim Erhitzen von Elaidinsäure mit konz. Schwefelsäure auf 80–85° entsteht  $\gamma$ -Stearo-

lacton  $CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}}}$  (SHUKOW, SCHESTAKOW, *HK.* 40, 835; *C.* 1908 II, 1414). — Bei der Kalischmelze entsteht die theoretische Menge Palmitinsäure, sehr wenig Essigsäure, keine Dioxystearinsäure, etwas Oxalsäure (EDMED, *Soc.* 73, 627; vgl. VARRENT-RAPP, *A.* 35, 211).

Veresterungskonstante: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* 95, 319.

Bestimmung der Jodzahl: MASCARELLI, BLASI, *G.* 37 I, 120.

$NaC_{18}H_{33}O_2$ . Blättchen (aus Alkohol) (M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW, *J. pr.* [2] 50, 76). F: 225–227° (KRAFFT, *B.* 32, 1599). Löslich in warmem Äther (H. MEYER, *A.* 35, 183). Zerfällt beim Stehen mit Wasser in Natriumhydroxyd und Schuppen des sauren Salzes (M. KRAFFT, STERN, *B.* 27, 1753; vgl. K., WIGLOW, *B.* 28, 2569). —  $KC_{18}H_{33}O_2$  (bei 100°). Blättchen (aus Alkohol) (M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW). —  $AgC_{18}H_{33}O_2$ . Voluminöser Niederschlag; kleine Krystalle aus Ammoniaklösung. Löst sich nach dem Trocknen wenig in Wasser, Alkohol und Äther (H. MEYER). —  $Ba(C_{18}H_{33}O_2)_2$ . Niederschlag (H. MEYER). —  $Pb(C_{18}H_{33}O_2)_2$ . Niederschlag (H. MEYER). Löslichkeit in Äther und Benzol: FAENSTEINER, *C.* 1899 I, 545.

Elaidinsäure-ozonid-peroxyd  $C_{18}H_{34}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot \overset{\text{O}_3}{\underset{\text{O}_3}{\text{CH} \cdot \text{CH}}} \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . *B.*

Beim Einleiten von Ozon in die Chloroform-Lösung der Elaidinsäure (HARRIES, THIEME, *A.* 343, 57). — Gelatinöse Masse. Verbrennt beim Erhitzen auf dem Platinblech, ohne zu verpuffen. — Spaltet sich beim Kochen mit Wasser in Pelargonaldehyd und den Halbaldehyd der Azelainsäure bzw. Pelargonsäure und Azelainsäure.

Elaidinsäurenitrosochlorid  $C_{18}H_{34}O_3NCl$ . *B.* Beim Einleiten von Nitrosylchlorid in eine Lösung von 5 g Elaidinsäure in 50 cem  $CHCl_3$  (TILDEN, FORSTER, *Soc.* 65, 329). — Farblose Warzen (aus Alkohol). F: 99–100°. Leicht löslich in Alkohol usw.

Methylester der Elaidinsäure  $C_{19}H_{36}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH \cdot CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Elaidinsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 28, 256). — Öl.  $D_{15}^4$ : 0,872.

Äthylester  $C_{20}H_{38}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH \cdot CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Elaidinsäure beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 28, 256). Beim Leiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung von Elaidinsäure (H. MEYER, *A.* 35, 184). — Öl. Siedet nicht unzersetzt bei etwas über 370°.  $D_{15}^4$ : 0,868 (L.).

Distearat-elaidat des Glycerins, Glycerin-distearin-elaidin, Distearin-elaidin, Elaidodistearin  $C_{57}H_{108}O_6 = C_3H_5(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})_2(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33})$ . *B.* Durch Einw. der roten Dämpfe aus Nitrit + Schwefelsäure auf geschmolzenes natürliches Oleodistearin (S. 468) (HENRIQUES, KÜNNE, *B.* 32, 393). — Krystalle (aus Äther). F: 61°.

Trielaidat des Glycerins, Glycerintrielaidin, Trielaidin  $C_{57}H_{104}O_6 = C_{17}H_{33} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{33}$ . *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf Olivenöl (H. MEYER, *A.* 35, 174). — Krystallwarzen. F: 32° (M.), 38° (DUFFY, *J.* 1852, 511). In Alkohol fast ganz unlöslich, sehr leicht löslich in Äther (M.).

Elaidinsäureanhydrid  $C_{36}H_{68}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH \cdot CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CH \cdot CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . *B.* Durch 6-stündiges Erhitzen von Elaidinsäure mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenem Rohr auf 150° (ALBITZKI, EMELJANOW, *HK.* 31, 106; *C.* 1899 I, 1070). — F: 49–51,5°.

Elaidinsäurechlorid  $C_{18}H_{33}OCl = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH \cdot CH \cdot [CH_2]_7 \cdot COCl$ . *B.* Aus Elaidinsäure und Phosphorpentachlorid (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* 33, 3582). — Siedet unter 13 mm Druck nicht ganz unzersetzt bei 216°.

Elaidinsäureamid  $C_{19}H_{37}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH \cdot CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Trielaidin und alkoholischem Ammoniak (ROWNEY, *J.* 1855, 532). Aus Elaidinsäureanhydrid und trockenem Ammoniak in ätherischer Lösung, neben elaidinsäurem Ammoniak (ALBITZKI, EMELJANOW, *HK.* 31, 106; *C.* 1899 I, 1070). — Krystalle. F: 93–94° (A., E.).

Elaidinsäurenitril  $C_{18}H_{35}N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH \cdot CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CN$ . *B.* Aus Elaidinsäureamid beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (KRAFFT, TRITSCHLER, *B.* 33, 3583). — F: ca. –1°.  $Kp_{15}$ : 213–214°.

c) *Octadecen-(9)-säure-(1)-Derivate, von denen es ungewiß ist, ob sie sterisch zur Ölsäure oder zur Elaidinsäure gehören.*

$\alpha$ -Mono-[9.10-dichlor-octadecen-(9)-säure-(1)]-ester des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -stearolin-dichlorid  $C_{21}H_{38}O_4Cl_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CCl \cdot CCl \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Glycerin- $\alpha$ -stearolin (S. 495) und Chlor in Chloroform (QUENSELL, B. 42, 2447). — Schweres helles Öl; zersetzt sich beim Destillieren im Vakuum.

12-Brom-octadecen-(9)-säure-(1)  $C_{18}H_{32}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . B. Aus Ricinolsäure mittels Phosphorpentabromids (GRÜN, B. 39, 4407). — Durch Oxydation des Kaliumsalzes mit Kaliumpermanganat entsteht 12-Brom-9,10-dioxy-stearinsäure.

9.10-Dibrom-octadecen-(9)-säure-(1), Stearolsäure-dibromid  $C_{18}H_{32}O_2Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CBr : CBr \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . B. Aus Stearolsäure und Brom (OVERBECK, A. 140, 56). — Dickes Öl. Unlöslich in Wasser. — Verbindet sich direkt mit Brom. Alkoholische Kalilauge wirkt erst bei 160° ein.

$\alpha$ -Mono-[9.10-dibrom-octadecen-(9)-säure-(1)]-ester des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -stearolin-dibromid  $C_{21}H_{38}O_4Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CBr : CBr \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Glycerin- $\alpha$ -stearolin und Brom in Schwefelkohlenstoff in direktem Sonnenlicht in Gegenwart von Eisen oder Eisenchlorid (QUENSELL, B. 42, 2448). — Helles schweres Öl von esterartigem Geruch.

Tris-[9.10-dibrom-octadecen-(9)-säure-(1)]-ester des Glycerins, Glycerin-tristearolin-hexabromid  $C_{57}H_{96}O_6Br_6 = C_3H_5(O \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CBr : CBr \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_2)_3$ . B. Aus Glycerin-tristearolin und Brom in Schwefelkohlenstoff in direktem Sonnenlicht in Gegenwart von Eisen oder Eisenchlorid (QUENSELL, B. 42, 2448).

9.10-Dijod-octadecen-(9)-säure-(1), Stearolsäure-dijodid  $C_{18}H_{32}O_2I_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CI : CI \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . B. Beim Stehen einer Lösung von Stearolsäure und Jod in Schwefelkohlenstoff mit  $FeI_2$  (LIEBERMANN, SACHSE, B. 24, 4116) oder aus Stearolsäure und Jod in Eisessig-Lösung bei 50–60° (ARNAUD, POSTERNAK, C. r. 149, 220). — Schuppen (aus verdünntem Alkohol) (L., S.), farblose Nadeln (aus starkem Alkohol) (A., P.). F: 51° (A., P.), 50–51° (L., S.). — Am Licht beständig. Reduktionsmittel regenerieren Stearolsäure (L., S.; A., P.). Alkali in siedendem Alkohol nimmt nicht alles Jod heraus (A., P.).

$\alpha$ -Mono-[9.10-dijod-octadecen-(9)-säure-(1)]-ester des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -stearolin-dijodid  $C_{21}H_{38}O_4I_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CI : CI \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Glycerin- $\alpha$ -stearolin und Jod in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von  $FeI_2$  oder  $AlI_3$  im Sonnenlicht (QUENSELL, B. 42, 2448). — Gelbliche Krystallaggregate (aus Alkohol). F: 33°.

4. *Octadecen-(10)-säure-(1),  $\iota$ -Heptadecylen- $\alpha$ -carbonsäure, Isoölsäure* (Paraölsäure)  $C_{18}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_9 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution<sup>1)</sup> vgl.: LE SUEUR, Soc. 85, 1710; PONZIO, G. 34 II, 79; SHUKOW, SCHESTAKOW, J. pr. [2] 67, 417; H. 35, 17. B. Beim Übergießen von 100 g  $\iota$ -Jod-stearinsäure mit der Lösung von 60 g KOH in 200 g absolutem Alkohol; man läßt 1 Tag stehen, kocht dann einige Stunden, verdunstet den Alkohol und fällt heiß mit Schwefelsäure. Die Säure wird aus Äther umkrystallisiert, dann an Natron gebunden und das Natriumsalz aus Alkohol umkrystallisiert. Aus dem Natriumsalze stellt man durch Fällen das Zinksalz dar und krystallisiert dieses aus Alkohol um (M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW, J. pr. [2] 35, 386). Auch das Bleisalz kann zur Reinigung dienen (LEBEDEW, J. pr. [2] 50, 61). Entsteht auch bei der Destillation von  $\iota$ -Oxy-stearinsäure bei 100–150 mm Druck; die hierbei bei 285–300° übergelenden Anteile werden aus Äther umkrystallisiert oder an Natron gebunden (M. S., C. S., A. S., J. pr. [2] 37, 269). — Durchsichtige Täfelchen (aus Äther). F: 44–45°. Sehr leicht löslich in Alkohol, viel schwerer in Äther (M. S., C. S., A. S.). — Gibt mit alkalischer Permanganatlösung eine bei 78° schmelzende Dioxy-stearinsäure (M. S., C. S., A. S., J. pr. [2] 37, 282). Wird durch Jodwasserstoffsäure in  $\kappa$ -Jod-stearinsäure übergeführt (M. S., C. S., A. S., J. pr. [2] 37, 276). Liefert mit Brom  $\iota, \kappa$ -Dibrom-stearinsäure (S. 386) (M. S., C. S., A. S., J. pr. [2] 37, 274). Einw. von unterchloriger Säure: ALBITZKI, H. 31, 76; C. 1899 I, 1069. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali

<sup>1)</sup> Anm. Die oben angegebene, schon von SHUKOW, SCHESTAKOW (J. pr. [2] 67, 417; H. 35, 17) wahrscheinlich gemachte Strukturformel ist nach dem für dieses Handbuch geltenden Literaturschlußtermin von JEGOROW (J. pr. [2] 86, 539) bewiesen worden.

a) *Erucasäure*  $C_{22}H_{42}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution s.: FILETI, PONZIO, *J. pr.* [2] 48, 323; BARUCH, *B.* 26, 1867. V. Als Glycerid im fetten Öl des schwarzen und weißen Senfsamens (DARBY, A. 69, 1), im Rüböl (von *Brassica napus*) (WEBBSKY, *J. pr.* [1] 58, 449), im fetten Öl der Traubenkerne (FITZ, *B.* 4, 442), im Dorschleberöl (BULL, *B.* 39, 3575). — *B.* Aus Jodbehensäure (S. 392) mit alkoholischer Kalilauge, neben Isoerucasäure (N. SAIZEW, *J. pr.* [2] 50, 67). Aus Chlor- oder Bromerucasäure durch Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung (HOLT, *B.* 24, 4127). — *Darst.* Man verseift Rüböl durch alkoholische Kalilauge, verjagt den Alkohol und zerlegt den Rückstand

durch verdünnte Schwefelsäure; die freie Säure wird wiederholt in der dreifachen Menge 95%igem Alkohol gelöst und die Lösung auf 0° abgekühlt (REIMER, WILL, B. 19, 3320). Rüböl wird mit Bleioxyd verseift; bei Extraktion mit Äther bleibt erucasäures Blei ungelöst, das mit Salzsäure zerlegt wird (HAUSSKNECHT, A. 143, 41).

Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Petroläther). F: 33–34° (OTTO, A. 127, 184), 33° (SUDBOROUGH, GITTINS, Soc. 95, 320). —  $Kp_{30}$ : 281°;  $Kp_{15}$ : 264°;  $Kp_{10}$ : 254,5° (KRAFFT, NÖRDLINGER, B. 22, 819); Siedepunkt im Vakuum des Kathodenlichtes: K., WEILANDT, B. 29, 1325. —  $D_{4}^{20}$ : 0,8602 (EIJKMAN, R. 12, 163). — Unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (WEBSKY, J. 1853, 443). Wärmetönung beim Lösen in organischen Flüssigkeiten: TIMOFFEJEW, C. 1905 II, 436. —  $n_D^{20}$ : 1,44704;  $n_D^{25}$ : 1,45543; Molekularrefraktion: EIJKMAN, R. 12, 163. — Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Volum: 3291,7 Cal., bei konst. Druck: 3297,2 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 42, 368).

Geht bei Einw. von salpetriger Säure in die stereoisomere Brassidinsäure über (REIMER, WILL, B. 19, 3321), desgleichen beim Erhitzen mit  $SO_2$ -Lösung auf 200° (M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW, Hk. 24, 482; J. pr. [2] 50, 78). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure Brassylsäure  $C_{13}H_{24}O_4$  und Pelargonsäure  $C_9H_{18}O_2$ , neben kleinen Mengen 1.1-Dinitro-nonan und Arachinsäure (FILETI, PONZIO, G. 23 II, 395; J. pr. [2] 48, 323). Wird von alkalischer Permanganatlösung zu hochschmelzender  $\mu, \nu$ -Dioxy-behensäure oxydiert (URWANZOW, J. pr. [2] 39, 335; ALBITZKI, B. 33, 2910). Bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat und Schwefelsäure entsteht die niedrig schmelzende  $\mu, \nu$ -Dioxy-behensäure (ALBITZKI, B. 33, 2910; J. pr. [2] 67, 364). — Erucasäure bleibt bei Einw. von Natrium auf die alkoholische Lösung oder bei Behandlung mit Natriumamalgam unverändert (HOLT, B. 24, 4124). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200–210° entsteht Behensäure (GOLDSCHMIEDT, J. 1876, 579). Die Umwandlung in Behensäure erfolgt ferner beim Schütteln von Erucasäure mit Platinschwarz in ätherischer Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre (VAYON, C. r. 149, 999), bei der elektrolytischen Reduktion an platinen Platin Kathoden (BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 187788; C. 1907 II, 1287). — Erucasäure verbindet sich mit Chlor (bei –18° in Chloroform-Lösung) zu der  $\mu, \nu$ -Dichlor-behensäure vom Schmelzpunkt 46° (HOLT, B. 24, 4123), mit Brom zu der  $\mu, \nu$ -Dibrom-behensäure vom Schmelzpunkt 42–43° (OTTO, A. 135, 226; HAUSSKNECHT, A. 143, 40); Wärmetönung bei der Addition von Brom: LUGININ, KABLUKOW, C. 1907 II, 133. Liefert mit Bromwasserstoff in Eisessig Brassidinsäure, neben  $\mu$ - oder  $\nu$ -Brom-behensäure (PONZIO, G. 35 II, 396; BAYER & Co., D. R. P. 186214; C. 1907 II, 956). Gibt mit Jodwasserstoff  $\mu$ - oder  $\nu$ -Jod-behensäure (BAYER & Co., D. R. P. 180087; C. 1907 I, 434; ALEXANDROW, N. SAIZEW, Hk. 24, 490; J. pr. [2] 49, 58; vgl. FILETI, PONZIO, G. 23 II, 392; 27 II, 298). Das Natriumsalz der Erucasäure gibt mit 2 Mol.-Gew. Chlor Chloroxybehensäure  $C_{21}H_{41}(OH)Cl \cdot CO_2H$  (WARMBRUNN, STUTZER, B. 36, 3605); zweckmäßig führt man diese Reaktion bei Gegenwart von Alkalicarbonaten durch (Konsortium f. elektrochem. Ind., D. R. P. 212001; C. 1909 II, 766). Analog gewinnt man aus erucasäurem Natrium mit 2 Mol.-Gew. Brom Bromoxybehensäure (WARMBRUNN, STUTZER, B. 36, 3605). — Beim Erwärmen von Erucasäure mit konz.

Schwefelsäure auf 75–80° entsteht  $\gamma$ -Behenolacton,  $CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$  (SHUKOW, SCHESTAKOW, Hk. 40, 836; C. 1908 II, 1414). — Erucasäure wird von schmelzendem Kali in Essigsäure und Arachinsäure gespalten (FITZ, B. 4, 444). Gibt bei der trocknen Destillation mit Barythydrat unter 15 mm Druck Heneikosen-(9)  $C_{21}H_{42}$  (SCHAAL, B. 40, 4787). Dieses entsteht auch beim Erhitzen von erucasäurem Barium mit Natriummethylat (MAI, B. 22, 2135). — Geschwindigkeit der Veresterung der Erucasäure: SUDBOROUGH, GITTINS, Soc. 95, 319.

$NaC_{22}H_{41}O_2$  (WEBSKY, J. pr. [1] 58, 456; J. 1853, 444). F: 230–235° (KRAFFT, B. 32, 1599). Hydrolytische Spaltung: K. —  $AgC_{22}H_{41}O_2$ . Käsiges Niederschlag (DARBY, A. 69, 4). —  $Ba(C_{22}H_{41}O_2)_2$ . Warzen (aus viel Weingeist) (DARBY, A. 69, 5; OTTO, A. 127, 184). —  $Pb(C_{22}H_{41}O_2)_2$ . Schwer löslich in der Kälte in Alkohol, Benzol, Aceton und Äther, mäßig löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Äther, sehr leicht in heißem Benzol (FITZ, B. 4, 443).

**Äthylester der Erucasäure**  $C_{24}H_{46}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot CH \cdot CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung von Erucasäure (REIMER, WILL, B. 19, 3324). — Flüssig. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. — Geht mit salpetriger Säure in Brassidinsäureäthylester über.

**Dierucin** des Glycerins, Glycerindierucin, Dierucin  $C_{47}H_{94}O_6 = HO \cdot C_3H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_{21}H_{41}$ . V. Scheidet sich manchmal bei längerem Lagern von rohem, nicht raffiniertem Rüböl talgartig ab (REIMER, WILL, B. 19, 3322; R., B. 40, 256), vielleicht aus Trierucin und Wasser bei der Lagerung von nassem Raps infolge der durch Gärungserscheinungen eintretenden Temperaturerhöhung oder eventuell unter Mitwirkung von Enzymen gebildet.

(R., B. 40, 257). — Seideglänzende Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 47°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther und Ligroin. Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 6979,5 Cal., bei konst. Volum: 6968,2 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 42, 370). — Geht mit salpetriger Säure in Dibrassidin über (R., W., B. 19, 3324).

**Trierucinat des Glycerins, Glycerintrierucin, Trierucin**  $C_{59}H_{128}O_8 = C_2H_5(O \cdot CO \cdot C_{51}H_{111})_3$ . V. Im Rüböl (vgl. REIMER, WILL, B. 19, 3321). Im fetten Öl von *Tropaeolum majus* (GADAMER, Ar. 237, 472). — B. Aus Dierucin und Erucasäure bei 300° (REIMER, WILL, B. 20, 2386). — Krystallinisch. F: 31°. Äußerst leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin, sehr wenig in Alkohol (R., W.); ziemlich leicht in kochendem, absolutem Alkohol (G.). Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 10265,5 Cal., bei konst. Volum: 10248,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 42, 371). — Gibt mit salpetriger Säure Tribrassidin (R., W.).

**Erucasäureanhydrid**  $C_{44}H_{89}O_3 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . B. Durch 6-stündiges Erhitzen von Erucasäure mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenem Rohr auf 150° (ALBITZKI, Z. 31, 103; C. 1899 I, 1070). — F: 47–50°.

**Erucasäureamid**  $C_{22}H_{43}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus rohem Erucasäureanhydrid und gasförmigem Ammoniak in ätherischer Lösung (REIMER, WILL, B. 19, 3326). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol.

**$\nu$ -Chlor-erucasäure**  $C_{22}H_{41}O_2Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CCl : CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Durch 8–10-stündiges Erhitzen von Brassidinsäuredichlorid (s. S. 391) mit alkoholischer Kalilauge auf 130° (HOLT, B. 24, 4126). — Krystallmasse. F: 37,5–38°. — Gibt bei Einw. von Natrium auf die alkoholische Lösung Erucasäure (H.). Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure  $\nu$ -Keto-behensäure  $C_6H_{17} \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$  (FILETTI, G. 24 II, 290).

**$\mu$ - oder  $\nu$ -Brom-erucasäure**  $C_{22}H_{41}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CBr \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CBr : CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . Bei 5-stündigem Kochen von Brassidinsäuredibromid (s. S. 392) mit 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge (HOLT, BRUNCK, B. 24, 4123). — Nadelchen. F: 41,5°. — Gibt bei Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung Erucasäure (H., B. 24, 4127).

**Methylester**  $C_{23}H_{45}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CBr \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CBr : CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Leiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von Bromerucasäure (HOLT, B. 24, 4123). — F: 18–19°.

b) **Brassidinsäure**  $C_{22}H_{42}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution s. BARUCH, B. 26, 1867. B. Beim Erwärmen von Erucasäure mit verdünnter Salpetersäure (HAUSKNECHT, A. 143, 54; vgl. WEBSKY, J. pr. [1] 58, 459; J. 1853, 444). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf Erucasäure (FITZ, B. 4, 444; SUDBOROUGH, GITTINS, Soc. 95, 320). Bei mehrtägigem Erhitzen von 1 Vol. Erucasäure mit 1 Vol. einer konz. wäbr. Lösung von  $SO_2$  auf 200° (M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW, Z. 24, 483; J. pr. [2] 50, 78). Beim Sättigen von reiner Erucasäure in Eisessig unter Eiskühlung mit Bromwasserstoff, neben  $\mu$ - oder  $\nu$ -Brom-behensäure (PONZIO, G. 35 II, 397). Bei Behandlung von Chlor- oder Brombrassidinsäure mit Natrium in alkoholischer Lösung (HOLT, B. 24, 4127, 4128). Beim Kochen von Behensäure mit Zinkstaub und Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure (HOLT, B. 25, 962). — Darst. Man erwärmt rohe Erucasäure mit verdünnter Salpetersäure, bis Schmelzung erfolgt, und trägt dann Natriumnitrit ein; die gebildete Brassidinsäure wird zweimal aus Alkohol umkrystallisiert (REIMER, WILL, B. 19, 3321).

Blättchen (aus Alkohol). F: 60° (HAUSKNECHT), 59,5–60° (SUDBOROUGH, GITTINS), 65–66° (M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW).  $Kp_{30}$ : 282°;  $Kp_{15}$ : 265°;  $Kp_{10}$ : 256° (KRAFFT, NÖRDLINGER, B. 22, 819); Siedepunkt im Vakuum des Kathodenlichtes: K., WEILANDT, B. 29, 1325.  $D_{20}^{25}$ : 0,8585 (EJEMAN, R. 12, 163). In Alkohol und Äther schwerer löslich als Erucasäure (HAUSKNECHT); äußerst schwer löslich in kaltem Alkohol (REIMER, WILL).  $n_D^{20}$ : 1,44615;  $n_D^{25}$ : 1,45459; Molekularrefraktion: E., R. 12, 163. Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 3290,1 Cal., bei konst. Volum: 3284,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 42, 369). — Gibt bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat und Schwefelsäure die hochschmelzende  $\mu, \nu$ -Dioxy-behensäure (ALBITZKI, B. 33, 2910; J. pr. [2] 67, 365), mit Permanganat in alkalischer Lösung dagegen die niedrig schmelzende  $\mu, \nu$ -Dioxy-behensäure (A.; SHUKOWSKI, J. pr. [2] 50, 68; M. S., C. S., A. S., J. pr. [2] 50, 80). Bleibt bei Einw. von Natrium auf die alkoholische Lösung oder bei Behandlung mit Natriumamalgam unverändert (HOLT, B. 24, 4124). Wird durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 210° zu Behensäure reduziert (GOLDSCHMIEDT, J. 1876, 579). Gibt mit Chlor in Chloroformlösung

bei  $-18^{\circ}$  die  $\mu$ - $\nu$ -Dichlor-behensäure vom Schmelzpunkt  $65^{\circ}$  (HOLT, B. 24, 4123), liefert mit Brom die  $\mu$ - $\nu$ -Dibrom-behensäure vom Schmelzpunkt  $54^{\circ}$  (HAUSSKNECHT, A. 143, 56). Mit Bromwasserstoffsäure entsteht  $\mu$ - oder  $\nu$ -Brom-behensäure (EPIFANOW, ZH. 40, 134; C. 1908 I, 2019). Das Natriumsalz der Brassidinsäure gibt mit 2 Mol.-Gew. Chlor Chloroxybehensäure  $C_{22}H_{41}(OH)Cl \cdot CO_2H$ , mit 2 Mol.-Gew. Brom Bromoxybehensäure (WARMBRUNN, STUTZER, B. 36, 3605). Beim Schmelzen von Brassidinsäure mit Kali entsteht Arachinsäure (GOLDSCHMIEDT, J. 1877, 728). Geschwindigkeit der Veresterung der Brassidinsäure: SUDBOROUGH, GITTINS, Soc. 95, 319.

$NaC_{22}H_{41}O_2$ . Blättchen (aus Alkohol) (HAUSSKNECHT, A. 143, 56). F: 245–248 $^{\circ}$  (KRAFFT, B. 32, 1599). Hydrolytische Spaltung: K. —  $AgC_{22}H_{41}O_2$ . Niederschlag (M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW, J. pr. [2] 50, 80). — Magnesiumsalz. Krystalle (aus Alkohol), in Wasser unlöslich (HAUSSKNECHT). —  $Ba(C_{22}H_{41}O_2)_2$  (bei  $100^{\circ}$ ) (M. SAIZEW, C. SAIZEW, A. SAIZEW). — Bleisalz. In warmem Äther äußerst schwer löslich (FITZ, B. 4, 444).

**Methylester der Brassidinsäure**  $C_{22}H_{44}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Methylalkohol auf Brassidinsäurechlorid (H. MEYER, M. 22, 419). — Krystallblätter (aus Methylalkohol). F: 34–35 $^{\circ}$ .

**Äthylester**  $C_{24}H_{46}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Brassidinsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff (REIMER, WILL, B. 19, 3324). Durch Einw. von salpetriger Säure auf Erucasäureäthylester (R., W.). — Blätter (aus Alkohol). F: 29–30 $^{\circ}$ . Siedet unzerstört oberhalb 360 $^{\circ}$ .

**Dibrassidinat des Glycerins, Glycerindibrassidin, Dibrassidin**  $C_{47}H_{88}O_5 = HO \cdot C_2H_5(O \cdot CO \cdot C_{21}H_{41})_2$ . B. Beim Eintragen von Natriumnitrit in ein Gemisch aus Dierycin und Salpetersäure (spez. Gew.: 1,2) (REIMER, WILL, B. 19, 3324). — Schwachglänzende Krystalle (aus Äther). F: 65 $^{\circ}$  (R., W.), 67 $^{\circ}$  (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 42, 370). Schwer löslich in Äther (R., W.). Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 6953,7 Cal., bei konst. Volum: 6942,4 Cal. (St., L.).

**Tribrassidinat des Glycerins, Glycerintribrassidin, Tribrassidin**  $C_{69}H_{128}O_6 = C_2H_5(O \cdot CO \cdot C_{21}H_{41})_3$ . B. Durch Einw. von salpetriger Säure auf Trierycin (GADAMER, Ar. 237, 473). — Durch Erhitzen von Dibrassidin mit Brassidinsäure (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 42, 372). — Darst. In eine Mischung von 100 Tln. Rüböl und 5 Tln. Salpetersäure (D: 1,2) trägt man allmählich 1 Tl. Natriumnitrit ein, wäscht nach 24 Stunden die Masse mit heißem Wasser und krystallisiert aus Äther um (REIMER, WILL, B. 19, 3321). — Krystallpulver (aus Äther). F: 57 $^{\circ}$  (St., L.), 54–54,5 $^{\circ}$  (G.). Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Äther und Chloroform (R., W.). Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 10236,0 Cal., bei konst. Volum: 10219,1 Cal. (St., L.).

**Brassidinsäurechlorid**  $C_{22}H_{41}OCl = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot COCl$ . B. Durch Einw. von Thionylchlorid auf Brassidinsäure (H. MEYER, M. 22, 419). — Farblose Krystalle. F: 14 $^{\circ}$ .

**Brassidinsäureamid**  $C_{22}H_{45}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man schmilzt Brassidinsäure mit Phosphortrichlorid zusammen, scheidet durch Zusatz von Alkohol das entstandene Brassidinsäureanhydrid ab und behandelt dieses in ätherischer Lösung mit Ammoniak (REIMER, WILL, B. 19, 3326). Aus Brassidinsäurechlorid und Ammoniak (KRAFFT, TRITSCHLER, B. 33, 3584). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90 $^{\circ}$  (R., W.), 94 $^{\circ}$  (K., T.).

**Brassidinsäurenitril**  $C_{22}H_{41}N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CN$ . B. Aus Brassidinsäureamid und Phosphorpentachlorid (KRAFFT, TRITSCHLER, B. 33, 3584). — F: 21–22 $^{\circ}$ .  $Kp_{17}$ : 257 $^{\circ}$ .

**$\nu$ -Chlor-brassidinsäure**  $C_{23}H_{41}O_2Cl = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CCl:CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Durch 8–10-stündiges Erhitzen von Erucasäuredichlorid mit alkoholischer Kalilauge auf 120 $^{\circ}$  bis 130 $^{\circ}$  (HOLT, B. 24, 4126). — Körnige Krystallmasse. F: 42 $^{\circ}$ . — Gibt bei Einw. von Natrium auf die alkoholische Lösung Brassidinsäure. Liefert beim Stehen mit konz. Schwefelsäure  $\nu$ -Keto-behensäure  $C_{22}H_{42}O_3$  (FILETI, J. pr. [2] 48, 338; G. 23 II, 399).

**$\mu$ - oder  $\nu$ -Brom-brassidinsäure**  $C_{22}H_{41}O_2Br = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH:CHBr \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CBr:CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Aus Erucasäuredibromid und alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur (HAUSSKNECHT, A. 143, 50) oder bei 100 $^{\circ}$  (HOLT, B. 24, 4129). Beim Erhitzen von Behensäure mit bei 0 $^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100 $^{\circ}$  (HOLT, B. 25, 962) oder beim Einleiten von Bromwasserstoff in die ätherische Lösung der Behensäure (HAASE, STUTZER, B. 36, 3603). — Körnige Krystallmasse. F: 35 $^{\circ}$  (HA., St.), 34 $^{\circ}$  (HOLT, B. 24, 4127). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol (HA., St.). — Gibt bei Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung Brassidinsäure (HOLT, B. 24, 4127). Vereinigt sich mit Brom zu Tribrombehensäure (HAUSSKNECHT, A. 143, 50). Gibt mit Bromwasser eine Dibromoxybehensäure (s. S. 476) (HA., St.).

Dibrom-oxybehensäure  $C_{22}H_{42}O_3Br_2 = C_{21}H_{41}OBr_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Brombrassidinsäure durch Bromwasser im Sonnenlicht (HAASE, STUTZER, B. 36, 3603). — Körnige Krystallmasse. F: 46–47°. Unlöslich in Wasser.

c) *Dokosen-(9)-säure-(22)-Derivate, von denen es ungewiß ist, ob sie sterisch zur Erucasäure oder zur Brassidinsäure gehören.*

9.10-Dichlor-dokosen-(9)-säure-(22), Behenolsäuredichlorid  $C_{22}H_{40}O_2Cl_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CCl \cdot CCl \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Behenolsäure in Chloroform im Kältegemisch (HOLT, B. 25, 2667). Bei 10-stündigem Kochen von Dibromdokosenensäure mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung (H.). — Öl. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. — Wird von Natriumamalgam zu Behenolsäure reduziert.

9.10-Dibrom-dokosen-(9)-säure-(22), Behenolsäuredibromid  $C_{22}H_{40}O_2Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CBr \cdot CBr \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Aus Behenolsäure und Brom (HAUSKNECHT, A. 143, 44; HOLT, B. 25, 963). — Blättchen. F: 46–47°. — Wird durch Natriumamalgam in siedendem Alkohol in Behenolsäure übergeführt (Ho., B. 25, 963). Liefert mit Quecksilberchlorid beim Kochen in alkoholischer Lösung Dichlordokosenensäure (H., B. 25, 2668). Gibt mit alkoholischer Kalilauge bei 150° Behenolsäure (HAUSKNECHT, A. 143, 44).

9.10-Dijod-dokosen-(9)-säure-(22), Behenolsäuredijodid  $C_{22}H_{40}O_2I_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CI \cdot CI \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . B. Beim Stehen einer Lösung von Behenolsäure und Jod in Schwefelkohlenstoff mit  $FeI_2$  (LIEBERMANN, SACHSE, B. 24, 4117) oder beim Erwärmen von Behenolsäure mit Jod in Eisessiglösung auf 50–60° (ARNAUD, POSTERNAK, C. r. 149, 220). — Nadeln (aus Alkohol). F: 50–51° (A., P.). Löslich in heißem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (A., P.). — Am Licht beständig. Reduktionsmittel regenerieren Behenolsäure (A., P.; L. S.). Alkali in siedendem Alkohol nimmt nicht alles Jod heraus (A., P.).

Dibromadditionsprodukt des Glycerin- $\alpha$ -behenolats, Glycerin- $\alpha$ -behenolindibromid  $C_{22}H_{46}O_4Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CBr \cdot CBr \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Glycerin- $\alpha$ -behenolat und Brom in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Eisen (QUENSELL, B. 42, 2449). — Helles Öl.

Tris-chlorjod-additionsprodukt des Glycerin-tribehenolats, Glycerin-tribehenolin-tris-chlorojodid  $C_{69}H_{122}O_4Cl_3I_3 = C_{21}H_{39}ClI \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{21}H_{39}ClI) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{21}H_{39}ClI$ . B. Aus dem Glycerin-tribehenolat durch HÜBL-WALLERSche Jodlösung (QUENSELL, B. 42, 2451). — Helles, in der Kälte erstarrendes Öl. — Spaltet am Licht in geringer Menge Jod ab. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge wird unter gleichzeitiger Verseifung der größte Teil des Halogens abgespalten.

Dijodadditionsprodukt des Glycerin- $\alpha$ -behenolats, Glycerin- $\alpha$ -behenolindijodid  $C_{25}H_{46}O_4I_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CI \cdot CI \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus Glycerin- $\alpha$ -behenolat und Jod in Schwefelkohlenstoff bei Belichtung (QUENSELL, B. 42, 2449). — Zähes Öl; erstarrt in der Kälte.

d) *Isoerucasäure*  $C_{22}H_{42}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH \cdot CH \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution<sup>1)</sup> vgl. PONZIO, G. 34 II, 51. B. Beim Eintropfen von Jodbehensäure (s. S. 392) in kochende 33%ige alkoholische Kalilauge, neben Erucasäure (ALEXANDROW, N. SAIZEW, Jk. 24, 486, 496; J. pr. [2] 49, 59; S., J. pr. [2] 50, 65; PONZIO, G. 34 II, 51). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 54–56° (A., S., J. pr. [2] 49, 59), 54° (P.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, in der Wärme bedeutend leichter löslich (A., S.). — Liefert beim 1/2-stündigen Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,48) Pelargonsäure und Brassylsäure, sowie 1.1-Dinitro-nonan (P.). Permanganat oxydiert zu einer Dioxybehensäure vom Schmelzpunkt 86–88° (A., S.). Gibt mit Brom die Dibrombehensäure vom Schmelzpunkt 43–46° (A., S., Jk. 24, 489; S., J. pr. [2] 50, 66). Vereinigt sich mit HI zu Jodbehensäure (A., S.). —  $NaC_{22}H_{41}O_2$ . Krystallinische Masse (aus Alkohol) (A., S., J. pr. [2] 49, 60). —  $AgC_{22}H_{41}O_2$  (A., S.). —  $Ca(C_{22}H_{41}O_2)_2$  (A., S.). —  $Ba(C_{22}H_{41}O_2)_2$  (A., S.).

19. Carbonsäure  $C_{27}H_{52}O_2 = C_{26}H_{51} \cdot CO_2H$ . B. Bei längerem Erwärmen der in den Cocablättern vorkommenden Säure  $C_{27}H_{54}O_3$  (Syst. No. 223) mit Essigsäureanhydrid auf 100° (HESSE, A. 271, 223). — Prismen. F: 70°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Äther und Petroläther.

<sup>1)</sup> Die Beziehung zur Erucasäure und Brassidinsäure ist unaufgeklärt.

### 3. Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$ .

Systematische Untersuchungen über die Acetylen-carbonsäuren  $C_nH_{2n+1}C \equiv C \cdot CO_2H$ : MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] 29, 648, 663, 666, 672, 677; M., *Bl.* [3] 31, 503.

**1. Propinsäure, Acetylen-carbonsäure, Propargylsäure, Propiolsäure**  
 $C_3H_2O_2 = CH \equiv C \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen der Acetylendicarbonsäure oder des sauren Kaliumsalzes dieser Säure mit Wasser (BANDROWSKI, *B.* 13, 2340; 15, 2699). Aus Brommaleinsäure oder Bromfumarinsäure beim Erhitzen mit Wasser auf  $140^\circ$  (LOSSEN, MENDTHAL, *A.* 348, 310). Aus Mononatriumacetylen und Kohlendioxyd unter einem Druck von 50–60 Atm. (SKOSAREWSKI, *C.* 1904 II, 1025). Aus Acetylenmagnesiumbromid  $HC \equiv CMg \cdot Br$  durch trocknes Kohlendioxyd unter starker Kühlung (ODDO, *G.* 38 I, 630). — *Darst.* Man löst 50 g Dibrombernsteinsäure  $HO_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$  in möglichst wenig heißem Alkohol, läßt abkühlen und setzt (in vier Portionen) starke alkoholische Kalilauge (55 g KOH enthaltend) unter Umschütteln zu, wobei die Temperatur unterhalb  $40^\circ$  bleiben soll, erhitzt nach Ausscheidung des erst käsigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlages eine Stunde auf dem Wasserbade, filtriert ab und trocknet den mit Alkohol gewaschenen, aus dem Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure und Kaliumbromid bestehenden Niederschlag bei  $40^\circ$ ; das Produkt dreier solcher Operationen löst man in möglichst wenig Wasser, fügt 30%ige Schwefelsäure (40 g  $H_2SO_4$  enthaltend) zu, läßt über Nacht stehen, sammelt den Niederschlag, löst ihn in 350 ccm heißem Wasser, erhitzt unter Rückfluß eine Stunde auf dem Wasserbade, dann eine Stunde zum Sieden, läßt abkühlen, säuert an, sättigt mit Ammoniumsulfat, zieht 15-mal mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung über Calciumchlorid, verdampft den Äther und reinigt die Propiolsäure durch Destillation (W. H. PERKIN jun., SIMONSEN, *Soc.* 91, 834; vgl. BAEYER, *B.* 18, 677; 22, 69).

Flüssigkeit, die in der Kälte zu Krystallen erstarrt (BANDROWSKI, *B.* 15, 2701). *F.* ca.  $9^\circ$  (W. H. PERKIN jun., SIMONSEN). *Kp*<sub>10</sub>:  $80-90^\circ$  (ODDO); *Kp*<sub>50</sub>:  $83-84^\circ$  (P., S.); *Kp*<sub>60</sub>:  $92^\circ$ ; *Kp*<sub>760</sub>:  $102^\circ$  (BAEYER, *B.* 18, 2270); siedet unter Zersetzung gegen  $144^\circ$  (BANDROWSKI, *B.* 15, 2701). *D*<sub>4</sub>: 1,1499; *D*<sub>15</sub>: 1,1387; *D*<sub>25</sub>: 1,1301 (W. H. PERKIN sen., *Soc.* 91, 837). Riecht ähnlich, aber stärker als Eisessig (BANDR., *B.* 15, 2701). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (BANDR., *B.* 15, 2701). *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,43146; *n*<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,44293; *n*<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,44623 (W. H. PERKIN sen., *Soc.* 91, 837). Magnetisches Drehungsvermögen: *P.* sen., *Soc.* 91, 837. — Propiolsäure wandelt sich bei langem Stehen an der Sonne unter Luftabschluß teilweise in Trimesinsäure  $C_3H_2O_6$  um (BAEYER, *B.* 19, 2185). Bei der Oxydation der Kupferverbindung des Natriumsalzes mit Ferricyankalium entsteht Diacetylendicarbonsäure  $HO_2C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CO_2H$  (BAEYER, *B.* 18, 2270). Propiolsäure wird von Natriumamalgam zu Propionsäure reduziert (BANDR., *B.* 15, 2702). Verbindet sich äußerst leicht mit HCl, HBr, HI zu  $\beta$ -Halogen-acrylsäuren (BANDR., *B.* 15, 2702, 2703; STOLZ, *B.* 19, 541, 542). Liefert mit Brom  $\alpha,\beta$ -Dibrom-acrylsäure (BANDR., *B.* 15, 2703), mit Jod  $\alpha,\beta$ -Dijod-acrylsäure (HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2284; BRUCK, *B.* 24, 4120). Beim Behandeln der Kupferverbindung der Propiolsäure mit Jod entsteht Tetraiodäthylen (HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2283). Der Äthylester der Propiolsäure liefert mit Hydrazinhydrat Pyrazolon  $C_3H_4ON_2$  (v. ROTHENBURG, *B.* 26, 1722). Propiolsäure gibt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen anfangs grünen, bald jedoch braunen amorphen Niederschlag, welcher beim Erwärmen explodiert (BANDR., *B.* 15, 2701). Liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen seideglänzenden, schuppig-krystallinischen Niederschlag, der bald gelb wird, durch Erwärmen oder Schlagen explodiert (BANDR., *B.* 15, 2701) und sich beim Kochen mit Wasser in eine käsige, in Salpetersäure lösliche Masse verwandelt (LOSSEN, *A.* 272, 132). Scheidet aber aus wäßr. Silbernitratlösung beim schwachen Erwärmen einen Silberspiegel ab und reduziert auch Sublimat- und Platinchloridlösungen in der Wärme (BANDR., *B.* 15, 2701). — Die Salze krystallisieren, sind in Wasser äußerst löslich und zersetzen sich sehr leicht (BANDR., *B.* 15, 2701). —  $KC_3HO_2 + H_2O$ . Spitze Säulen, verpufft bei  $105^\circ$ , sehr leicht löslich in Wasser, verliert das Wasser über Schwefelsäure (BANDR., *B.* 13, 2341). Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in Acetylen,  $CO_2$  und  $K_2CO_3$  (BANDR., *B.* 15, 2704). — Das Silbersalz zersetzt sich spontan in Acetylen Silber und  $CO_2$  (NEF, *A.* 308, 326 Anm.).

**Äthylester**  $C_3H_4O_2 = CH \equiv C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man läßt 20 g Propiolsäure in 60 ccm Alkohol mit 6 g  $H_2SO_4$  2 Tage lang stehen (W. H. PERKIN jun., SIMONSEN, *Soc.* 91, 834; vgl.: BANDROWSKI, *B.* 15, 2701; BAEYER, *B.* 18, 677). — Heftig nach Meerrettich riechendes Öl (BANDR.). *Kp*<sub>760</sub>:  $119^\circ$  (BAEYER, *B.* 18, 677; P., S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform (BANDR.). *D*<sub>4</sub>: 0,9788; *D*<sub>15</sub>: 0,9676; *D*<sub>25</sub>: 0,9583 (W. H. PERKIN sen., *Soc.* 91, 837). *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,41133; *n*<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,42065; *n*<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,42611 (PERKIN sen.). Magnetisches Drehungsvermögen: *P.* sen. — Bei der Oxydation der Kupferverbindung des Äthylesters mit Kali und

rotem Blutlaugensalz entsteht Diacetylendicarbonsäure  $C_6H_4O_4$  (BAEYER, B. 18, 678). Beim Behandeln des Äthylesters mit Zink und alkoholischer Salzsäure wird Äthyl-propargyl-äther  $CH:C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$  gebildet (BAEYER, B. 18, 2271). Die Kupferverbindung liefert mit Jod Jodpropionsäureäthylester (BAEYER, B. 18, 2274). Propionsäureäthylester bewirkt in einer ammoniakalischen Lösung von Kupfernitrat einen weißen krystallinischen Niederschlag, in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen grüngelben, aus Oktaedern bestehenden Niederschlag (BANDROWSKI). Durch Übergießen von 1 Tl. des Äthylesters mit 1000 Tln. Wasser und Zusatz von ammoniakalischer Kupferoxydullösung, solange noch ein Niederschlag entsteht, erhält man eine amorphe orangefarbene Kupferverbindung (BAEYER, B. 18, 678).

Chlorpropionsäure, Chlorpropionsäure  $C_3H_5O_2Cl = CCl:C\cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von  $\beta,\beta$ -Dichlor-acrylsäure mit Barytwasser auf  $65-70^\circ$  (WALLACH, A. 303, 92). — Konnte wegen der leichten Zersetzung zu Chloracetylen weder für sich noch in Form von Salzen rein erhalten werden.

Brompropionsäure, Brompropionsäure  $C_3H_5O_2Br = CBr:C\cdot CO_2H$ . B. Entsteht beim Eintragen von Mucobromsäure in mit Wasser angerührtes Barythydrat oder in Kalilauge und läßt sich aus dem Reaktionsprodukt am besten in Form ihrer stabilen Molekularverbindung mit  $\alpha,\beta$ -Dibrom-acrylsäure (s. u.) isolieren; man trennt die Komponenten durch fraktionierte Sättigung ihrer wäßr. Lösung mit Bariumcarbonat, wobei  $\alpha,\beta$ -Dibrom-acrylsäure zunächst kein Salz bildet, entzieht der Lösung die  $\alpha,\beta$ -Dibrom-acrylsäure durch Äther, isoliert das Bariumsalz der Brompropionsäure durch freiwilliges Verdampfen, zersetzt es mit Schwefelsäure und zieht die freie Brompropionsäure mit Äther aus (JACKSON, HILL, B. 11, 1675; Am. 3, 117, 119, 121). — Konnte nicht ganz rein und von bestimmtem Schmelzpunkte gewonnen werden. Prismen (aus Äther); wird aus Wasser in anscheinend wasserhaltigen Krystallen erhalten; äußerst löslich in Wasser, Alkohol, Äther, leicht in Chloroform und Benzol, weniger in Schwefelkohlenstoff und noch weniger in Ligroin. Läßt sich durch Erhitzen auf  $100^\circ$  teilweise unzersetzt sublimieren (J., H.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in  $CO_2$  und Bromacetylen (J., H.). Beim Erhitzen mit viel überschüssigem Baryt werden dieselben Produkte und daneben viel Malonsäure erhalten (J., H.). Verbindet sich mit Brom zu Tribromacrylsäure (H., Am. 3, 178). Liefert mit HCl  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -brom-acrylsäure (MABERY, LLOYD, Am. 3, 127; vgl. M., Am. 9, 1, 3), mit HBr  $\beta,\beta$ -Dibrom-acrylsäure (H., B. 12, 660; Am. 3, 172). — Das Silbersalz konnte nicht rein gewonnen werden, da es sich spontan unter Bildung von Bromacetylen zersetzt (J., H.). —  $Ba(C_3O_2Br)_2 + 4H_2O$  (?). Schiefe Prismen oder Platten (aus Wasser). Zersetzt sich trocken bei  $50^\circ$ , verpufft bei  $125^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung:  $Ba(C_3O_2Br)_2 + H_2O = CO_2 + BaCO_3 + 2C_2H_3Br$ . Äther schlägt aus der alkoholischen Lösung das Salz mit  $1H_2O$  nieder (JACKSON, HILL).

Verbindung von Brompropionsäure mit  $\alpha,\beta$ -Dibrom-acrylsäure  $C_6H_8O_4Br_2 = CBr:C\cdot CO_2H + CHBr:CBr\cdot CO_2H$ . B. Bildet sich immer, wenn Brompropionsäure und  $\alpha,\beta$ -Dibrom-acrylsäure nebeneinander entstehen, so bei der Einw. von Alkalien auf Mucobromsäure (JACKSON, HILL, B. 11, 1675; Am. 3, 117). Durch Zusammenbringen der Komponenten in Äther (JACKSON, HILL, B. 11, 1676; Am. 3, 122). — Darst. Durch vorsichtiges Eintragen in der Kälte von 100 Tln. Mucobromsäure in eine Lösung von 70 Tln. KOH in 400 Tln. Wasser; man übersättigt mit Salzsäure und schüttelt mit Äther aus (J., H., Am. 3, 117). — Monokline (?) Prismen (aus Äther). F:  $104-105^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform. — Aus der wäßr. Lösung wird durch Bleiacetat Dibromacrylat gefällt. Eine mit  $BaCO_3$  neutralisierte Lösung der Verbindung gibt bei freiwilligem Verdunsten zunächst Krystalle des Dibromacrylates, während Brompropionat in Lösung bleibt.

Chlorbromoxyacrylsäure  $C_3H_4O_3ClBr = CClBr:C(OH)\cdot CO_2H$  bzw.  $CHClBr\cdot CO\cdot CO_2H$  oder  $HO\cdot CBr:CCl\cdot CO_2H$  bzw.  $OBrC\cdot CHCl\cdot CO_2H$ . B. Beim Stehen von Brompropionsäure mit einer wäßr. Lösung von unterchloriger Säure im Dunkeln (MABERY, SMITH, B. 22, 2660). — Krystalle (aus heißem Wasser). F:  $104-105^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser.

Jodpropionsäure, Jodpropionsäure  $C_3H_5O_2I = CI:C\cdot CO_2H$ . B. Der Äthylester entsteht beim Übergießen der frisch bereiteten Kupferverbindung des Propionsäureäthylesters mit einer Lösung von Jod in KI; man erwärmt den gebildeten Äthylester mit 1 Mol.-Gew. 5%iger Natronlauge auf  $60-80^\circ$ , säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus (BAEYER, B. 18, 2274). Beim 1-stündigen Erwärmen von  $\alpha,\beta$ -Dijod-acrylsäure mit der berechneten Menge 10%iger Natronlauge auf  $60^\circ$  (NEF, A. 303, 325). — Prismen aus Äther; F:  $140^\circ$  (B.). Krystalle (aus Benzol); F:  $142^\circ$  (N.). — Liefert schon beim Umkrystallisieren oder beim Erhitzen bis auf den Schmelzpunkt Dijodacetylen (s. Bd. I, S. 246), Acetylen und  $CO_2$ ; die gleiche Reaktion findet beim Erhitzen der Salze in wäßr. Lösung auf  $60-90^\circ$  statt (N.). Gibt mit Brom in Chloroform  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -jod-acrylsäure (HOMOLKA,

STOLZ, B. 18, 2285). Über die Einw. von Brom in wäßr. Lösung vgl. NEF, A. 308, 327. Liefert mit Bromjod  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -dijod-acrylsäure (H., Str.). Verbindet sich mit HI zu  $\beta$ - $\beta$ -Dijod-acrylsäure (H., Str.). —  $\text{KC}_2\text{O}_2\text{I}$ . B. Durch Neutralisieren einer Lösung der Jodpropionsäure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Kali und Fällen mit Äther (H., Str.). Nadeln. —  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_2\text{I})_2$  (H., Str.). —  $\text{AgC}_2\text{O}_2\text{I}$ . Weißer Niederschlag (H., Str.). Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur spontan in Dijodacetyliden, Acetylenäther und  $\text{CO}_2$  (NEF, A. 308, 325). —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{O}_2\text{I})_2$ . Amorph. Leicht löslich in Wasser (H., Str.).

Äthylester  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{I} = \text{Cl}:\text{C}:\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Siehe bei Jodpropionsäure. — Prismen (aus Äther). F:  $68^\circ$  (BAYER, B. 18, 2274). — Löst sich ohne Veränderung in konz. Schwefelsäure (STOLZ, B. 19, 540). Wird durch Kochen mit  $\text{AgBr}$  (und Alkohol) nicht verändert (Str.). Addiert weder  $\text{HCl}$  noch Jod (Str.).

**2. Butin-(2)-säure,  $\alpha$ -Propin- $\alpha$ -carbonsäure, Methylpropionsäure, Methylacetylen-carbonsäure, Tetrolsäure**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}:\text{C}:\text{CO}_2\text{H}$ . B. Tetrolsäure Salze entstehen bei der Einw. von  $\text{CO}_2$  auf das Reaktionsprodukt aus 1,1-Dichlorpropen-(1)  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CCl}_2$  und Natrium (PINNER, B. 14, 1081), auf Allylnatrium  $\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{CNa}$  (LAGERMARK, H. 12, 290; B. 12, 853), auf Propinylmagnesiumbromid  $\text{CH}_2\cdot\text{C}:\text{C}:\text{MgBr}$  (JOZITSCH, Bl. [3] 32, 552) oder auf das Produkt der Einw. von Natrium auf Methylpropargyläther  $\text{CH}:\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$  oder Methyl-dibromallyl-äther  $\text{CHBr}:\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$  (LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 278). Bei 2-stündigem Erwärmen von  $\beta$ -chlor-crotonsaurem Kalium (5 g) mit ca. 6,6%iger wäßriger Kalilauge (2 g  $\text{KOH}$ ) auf  $70-80^\circ$  (FRIEDRICH, A. 219, 348; vgl. GEUTHER, Z. 1871, 246; MICHAEL, J. pr. [2] 38, 9; M., SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 254). Beim Erhitzen von  $\beta$ -chlor-isocrotonsaurem Kalium (5 g) mit 7,5–8%iger wäßr. Kalilauge (3,57 g  $\text{KOH}$ ) auf  $125-135^\circ$  (FRIEDRICH, A. 219, 342; vgl. MICHAEL, J. pr. [2] 38, 9, 10 Anm. 1; M., SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 254). Tetrolsäure entsteht in geringen Mengen (wahrscheinlich als sekundäres Produkt der Einwirkung von überschüssiger Natronlauge auf  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure und  $\beta$ -Chlor-crotonsäure) bei der Reduktion der  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäure oder  $\beta$ -Chlor-crotonsäure mit überschüssigem Natriumamalgam, neben Isocrotonsäure und Crotonsäure (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 46, 249). Bei 24-stündigem Erhitzen von 0,5 g  $\alpha,\beta$ -Dichlor-crotonsäure (F:  $92^\circ$ ), gelöst in 100 ccm Wasser, mit Zink auf  $100^\circ$  (SZENIC, TAGGESELL, B. 28, 2671). Aus  $\alpha,\beta$ -Dichlor-isocrotonsäure (F:  $75,5^\circ$ ) bei 30-tägigem Stehen und nachherigem 100-stündigem Erhitzen mit Zink (Sc., T., B. 28, 2672). Bei der Reduktion von  $\alpha,\beta$ -Dibrom-crotonsäure (F:  $94^\circ$ ) oder  $\alpha,\beta$ -Dibrom-isocrotonsäure (F:  $120^\circ$ ) mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung (PINNER, B. 28, 1884).

Darst. Man läßt 300 g Acetessigester in 1 kg Phosphorpentachlorid eintropfen, erwärmt das Reaktionsgemisch 3 Stunden lang im Wasserbade, trägt unter Schütteln und Wasserkühlung in das 5-fache Volum Wasser ein, extrahiert die wäßr. Lösung 6mal mit Benzol, destilliert den nach Abdampfen des Benzols erhaltenen Rückstand im Vakuum, versetzt 100 g des Destillats mit einer Lösung von 160 g  $\text{KOH}$  in 960 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol, erwärmt 1 Stunde im Wasserbade, destilliert den Alkohol im Luftstrom ab, säuert allmählich mit einem Gemisch von 220 ccm 38%iger Salzsäure und 200 ccm Wasser an und schüttelt mit Äther aus (FEIST, A. 345, 104; vgl. KAHLBAUM, B. 12, 2338; DESGREZ, Bl. [3] 11, 392; A. ch. [7] 3, 224). — Man reinigt die rohe Säure am besten durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff (FRIEDRICH, A. 219, 349) oder aus Ligroin (FITTIG, CLUTTERBUCK, A. 268, 97).

Tafeln (aus Äther oder Schwefelkohlenstoff). F:  $76,5^\circ$  (GEUTHER, Z. 1871, 246),  $76^\circ$  (KAHLBAUM, B. 12, 2338),  $77-78^\circ$  (JOZITSCH, Bl. [3] 32, 552). — Nach KAHLBAUM (B. 12, 2338) und FRIEDRICH (A. 219, 343) sublimiert Tetrolsäure leicht und vollständig in Blättern, nach LAGERMARK (H. 12, 291) schwer und unter beträchtlichem Verlust. Kp:  $203^\circ$  (korr.) (GEU., Z. 1871, 246); Kp<sub>15</sub>:  $99-100^\circ$  (Joz., Bl. [3] 32, 552). Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig (LAGERMARK, B. 12, 854). — Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (GEU., Z. 1871, 246), leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff (LAG., H. 12, 291). 1 Tl. löst sich in ungefähr 10–12 Tln.  $\text{CS}_2$  bei  $100^\circ$  (FRIE., A. 219, 342). — Molekulare Verbrennungswärme: 452,7 Cal. (STOEMANN, Ph. Ch. 10, 416). — Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $2,46 \times 10^{-3}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 246).

Tetrolsäure zerfällt bei  $211^\circ$  glatt in Kohlendioxyd und Allylen (LAGERMARK, B. 12, 854). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstehen  $\text{CO}_2$ , Oxalsäure, Essigsäure (FRIEDRICH, A. 219, 345). Tetrolsäure wird von Natriumamalgam in kalter oder heißer wäßr. Lösung nicht verändert (FITTIG, CLUTTERBUCK, A. 268, 98). Beim Kochen mit Natrium in methyllkoholischer Lösung entsteht Buttersäure (ARONSTEIN, HOLLEMAN, B. 22, 1183). Tetrolsäure liefert beim Stehen mit rauchender Salzsäure die  $\beta$ -Chlor-crotonsäure vom Schmelzpunkt  $94^\circ$  (FRIE., A. 219, 370). Mit Chlor in Chloroform entsteht die  $\alpha,\beta$ -Dichlor-crotonsäure vom Schmelzpunkt  $92^\circ$  (SZENIC, TAGGESELL, B. 28,

2670). Bei der Einw. von Brom in wäbr. Lösung im Dunkeln bei 0° entsteht wesentlich (52–55%)  $\alpha, \beta$ -Dibrom-crotonsäure vom Schmelzpunkt 94° neben einer bei 40–84° schmelzenden Substanz, einem acroleinähnlichen Produkt und HBr; im Sonnenlicht entsteht neben anderen Produkten ein Gemenge der beiden stereoisomeren Dibromcrotonsäuren (MICHAEL, *B.* 34, 4223; vgl. PINNER, *B.* 14, 1081; 28, 1878). In Chloroform-Lösung entstehen mit Brom im Dunkeln Gemische der beiden stereoisomeren  $\alpha, \beta$ -Dibrom-crotonsäuren (MICHAEL, *B.* 34, 4224; vgl. PINNER, *B.* 28, 1880), im Sonnenlicht entsteht ein Gemisch, aus welchem die bei 120° schmelzende  $\alpha, \beta$ -Dibrom-isocrotonsäure isoliert wurde (PINNER, *B.* 28, 1879; MICHAEL, *B.* 34, 4225). In Tetrachlorkohlenstoff-Lösung entsteht mit Brom bei 0° im Sonnenlicht  $\alpha, \beta, \gamma$ -Tribrom-crotonsäure, im Dunkeln ein Gemisch der beiden stereoisomeren  $\alpha, \beta$ -Dibrom-crotonsäuren (PINNER, *B.* 28, 1880). Bei 6–8-stündigem Erhitzen von Tetrolsäure in Chloroform-Lösung mit 1 Mol.-Gew. Jod im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht  $\alpha, \beta$ -Dijod-crotonsäure (BRUCK, *B.* 26, 843). Geschwindigkeit der Addition von Jod an tetrolsaurer Kalium: JAMES, SUDBOROUGH, *Soc.* 91, 1043. Beim Erhitzen von Tetrolsäure mit 8 Tln. Wasser auf 325° entsteht Aceton (DESGREZ, *Bl.* [3] 11, 393; *A. ch.* [7] 3, 225). Konz. wäbr. Kalilauge bewirkt die Spaltung in Aceton und Kohlensäure schon bei 105° (FRIEDRICH, *A.* 219, 365). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol: SUDBOROUGH, GITTINS, *Soc.* 95, 319. Beim Erwärmen von Tetrolsäure mit Alkohol in Gegenwart von Kalilauge entsteht  $\beta$ -Äthoxy-crotonsäure  $CH_3 \cdot C(O \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2H$  (FEIST, *A.* 345, 104). Beim Einleiten von HCl in eine absolut-alkoholische Lösung der Säure entsteht  $\beta$ -Chlor-crotonsäure-äthylester (Kp: 171–176°) (LAGERMARK, *Jk.* 12, 298).

Die Salze der Tetrolsäure sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, mit Ausnahme des Blei- und Calciumsalzes, welche in kaltem Alkohol wenig löslich sind. Sie reduzieren schon in der Kälte Gold- und Quecksilberoxydul-Lösungen (LAGERMARK).

$NH_4C_4H_3O_3$ . Gummi, wird mit der Zeit krystallinisch. F: 145° (LAGERMARK, *Jk.* 12, 293). —  $LiC_4H_3O_3 \cdot H_2O$ . Zerflüßlich (L.). —  $NaC_4H_3O_3$ . Krystallinisch (L.). —  $KC_4H_3O_3$  (bei 100°). Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol (L.). —  $Cu(C_4H_3O_3)_2 \cdot xH_2O$ . Blaue Tafeln (L.). — Das Silbersalz zerfällt schon in der Kälte in  $CO_2$  und Allylsilber (L.). —  $Mg(C_4H_3O_3)_2 \cdot 3H_2O$  (L.). —  $Ca(C_4H_3O_3)_2 \cdot 3H_2O$ . Nadeln; verpufft beim Erhitzen (L.). —  $Ba(C_4H_3O_3)_2 \cdot 3H_2O$ . Warzen (L.). —  $Zn(C_4H_3O_3)_2 \cdot H_2O$ . Besenförmige kleine Prismen aus absolutem Alkohol (charakteristisch). Leicht löslich in absolutem Alkohol (L.). Krystallisiert auch mit  $2H_2O$  (FRIEDRICH, *A.* 219, 344). —  $Cd(C_4H_3O_3)_2 \cdot 4H_2O$ . Nadeln. Löslich in 40 Tln. 92%igem Alkohol bei 15° (L.). —  $Pb(C_4H_3O_3)_2 \cdot H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol). Löslich in 65 Tln. 92%igem Alkohol bei 20°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (L.).

**Äthylester**  $C_6H_5O_3 = CH_3 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *Darst.* Man digeriert 100 g Tetrolsäure, 300 ccm absoluten Alkohol und 100 ccm konz. Schwefelsäure  $\frac{3}{4}$  Stunden auf dem Wasserbade, gießt in Glaubersalzlösung, äthert aus, wäscht mit Soda, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert (STOLZ, Privatmitteilung). — Öl von eigentümlichem Geruch.  $Kp_{753}$ : 163° bis 164° (Str.). — Gibt mit konz. wäbr. oder alkoholischem Ammoniak  $\beta$ -Amino-crotonsäure-äthylester, mit verdünntem wäbr. Ammoniak Tetrolsäureamid (FEIST, *A.* 345, 110). Liefert mit Hydroxylamin in alkoholischer, mit NaOH schwach alkalisch gemachter Lösung Methylisoxazonon

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO \\ | \quad \quad | \\ N \quad \quad O \end{array}$$

(OLIVERI-MANDALA, *R. A. L.* [5] 18 II, 142; *G.* 40 I, 126).

Beim Erhitzen mit Diazoessigester auf 140° entsteht 4-Methyl-pyrazol-dicarbonensäure-(3,5)-diäthylester

$$CH_3 \cdot C \text{---} C \text{---} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

(F., *A.* 345, 114). Mit Oxalester und Natrium-

amid entsteht ein rotes Natriumsalz, welches mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin ein Hydrazon  $C_{17}H_{15}O_7N_3$  [gelbe Flocken, F: 74° (Zers.), leicht löslich in Alkohol, Äther, löslich in Benzol, Pyridin, unlöslich in Ligroin] liefert (F., *A.* 345, 108). Bei der Einw. von Natriummalonester und Natriumalkoholat entsteht Methylcarboxylglutaconsäuretriäthylester  $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (F., *A.* 345, 82). Mit Benzaldehyd und Natrium in Äther entsteht eine Verbindung  $(C_6H_5O_2)_x$  (?) (F., *A.* 345, 106). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Ligroin entsteht 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO \\ | \quad \quad | \\ N \quad \quad N \cdot C_6H_5 \end{array}$$

und Bisphenylmethylpyrazolon (F., *A.* 345, 113).

**Butin-(2)-oylechlorid**, Tetrolsäurechlorid  $C_4H_5OCl = CH_3 \cdot C : C \cdot COCl$ . *B.* Durch Behandeln des Natriumsalzes der Tetrolsäure mit einem abgekühlten Gemisch von Äther und Phosphortrichlorid (LAGERMARK, *Jk.* 12, 297). — Flüssig. Raucht an der Luft. Sehr unbeständig. Verkohlt beim Erhitzen. — Wird durch Wasser leicht zersetzt. Liefert mit Natriumalkoholat Äthylchlorid und das Natriumsalz der Tetrolsäure.

**Butin-(2)-amid**, Tetrolsäureamid  $C_4H_5ON = CH_3 \cdot C : C \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei längerem Stehen oder bei 10-stündigem Erwärmen von ca. 13%igem wäbr. Ammoniak und Tetrol-

säureäthylester auf 50–60° (Feist, A. 345, 110). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). F: 147–148°. Ziemlich löslich in Wasser und heißem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und Äther. Flüchtig mit Wasserdampf. — Entfärbt Soda-Permanganatlösung sofort. Gibt beim Schütteln der wäßr. Lösung mit Quecksilberchlorid Acetessigsäureamid.

### 3. Carbonsäuren $C_5H_6O_2$ .

1. **Pentin-(1)-säure,  $\gamma$ -Butin- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_5H_6O_2 = CH:C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von  $\gamma$ -Butin- $\alpha$ , $\alpha$ -dicarbonsäure  $CH:C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$  auf 150° (PERKIN, SIMONSEN, Soc. 91, 827). Aus dem Bromallylacetessigester  $CH_2:CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit alkoholischer Kalilauge (GARDNER, PERKIN, Soc. 91, 849). — Nadeln (aus Petroläther). F: 57°.  $Kp_{765}$ : 203–204°. Leicht löslich in kaltem Wasser und organischen Solvenzien. Leitfähigkeit: P., S., Soc. 91, 827. — Wird durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Natriumcarbonat zu Bernsteinsäure oxydiert. Addiert 2 Atome Brom (P., S.). Addiert HBr unter Bildung von  $\gamma$ , $\gamma$ -Dibrom-valeriansäure, HI unter Bildung von  $\gamma$ , $\gamma$ -Dijod-valeriansäure. Gibt in Wasser mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelben Niederschlag der Cupro-Verbindung. —  $AgC_5H_6O_2 + AgOH$ . Weißer, in Wasser etwas löslicher, explosiver Niederschlag (P., S.).

**Äthylester**  $C_7H_{10}O_2 = CH:C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man löst 7 g Pentin-(1)-säure in einer kalten Mischung von 60 g Alkohol und 7 g Schwefelsäure und läßt 7 Tage stehen (PERKIN, SIMONSEN, Soc. 91, 829). — Öl.  $Kp_{765}$ : 160–161° (P., S.).  $D_4^{20}$ : 0,96848,  $D_{15}^{20}$ : 0,95835,  $D_{15}^{20}$ : 0,95002;  $n_D^{20}$ : 1,42673,  $n_D^{25}$ : 1,43516,  $n_D^{30}$ : 1,44001 (PERKIN sen., Soc. 91, 836). Magnetische Rotation: P. sen., Soc. 91, 836. — Wird in Alkohol durch Natrium bei 120° zu Älylessigsäure reduziert (P. S.).

2. **Pentin-(2)-säure-(1),  $\alpha$ -Butin- $\alpha$ -carbonsäure, Äthylacetylen-carbonsäure, Äthylpropioisäure**  $C_5H_6O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C:C \cdot CO_2H$ . B. Beim Leiten von trockenem Kohlendioxyd in eine Suspension von Äthylacetylen-Natrium in Äther (FAWORSKI, JOZITSCH, Zk. 29, 94; C. 1897 I, 1012; vgl. auch FAWORSKI, J. pr. [2] 37, 430). Durch Einw. von  $CO_2$  auf Butin-(1)-yl-magnesiumbromid in Äther (DUPONT, C. r. 148, 1523). — Krystalle. F: 50° (F., J.). Leicht löslich in Wasser. — Das Silbersalz, ein voluminöser explosiver Niederschlag, zersetzt sich sehr rasch unter  $CO_2$ -Abspaltung zu Äthylacetylen-Silber. Die Säure lagert 2 Mol. Brom an, die entstehende Tetrabromsäure geht sehr leicht in die Tribrom-pentensäure  $CH_3 \cdot CH:CHBr \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$  über (F., J.).

**Äthylester**  $C_7H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot C:C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthylpropioisäure und absolutem Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure (DUPONT, C. r. 148, 1523). Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Butin-(1)-yl-magnesiumbromid (DUPONT, C. r. 148, 1523). — Flüssig.  $Kp_{18}$ : 67–68°.  $D^{20}$ : 0,962.

3. **Pentadien-(1,3)-säure,  $\alpha$ , $\gamma$ -Butadien- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Vinyl-acrylsäure**  $C_5H_6O_2 = CH_2:CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$  (vgl. No. 4, 5 und 6). B. Durch Zufügen einer ätherischen Lösung von 50 g Acrolein zu einem gekühlten Gemisch von 250 g Malonsäure mit 200 g Pyridin und 4-stündiges Erwärmen des sich allmählich als dicker Brei abscheidenden Niederschlags (DÖBNER, B. 35, 1137). — Prismen (aus Äther); prismatische, das Licht stahlblau reflektierende Nadeln oder kurze Rhomboeder (aus Petroläther). Sehr hygroskopisch. Schmilzt bei 80° zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit, die bei 110–115° sirupös wird und sich dann unter Entwicklung von Acrolein (?), Methan und höher siedenden flüssigen Kohlenwasserstoffen zersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, heißem Wasser, schwerer in Petroläther (DÖBNER). — Polymerisiert sich langsam beim Aufbewahren, rasch beim Erhitzen auf 130° zu einem amorphen klebrigen Produkt  $(C_5H_6O_2)_x$ , das an der Luft zu zähen Krusten eintrocknet, sich bei 140° bräunt, oberhalb 300° zersetzt, in siedender Natronlauge löslich und in Soda kaum löslich ist (D.). Wird von 1%iger Permanganatlösung bei 0° zu Traubensäure und Oxalsäure oxydiert (D.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium-amalgam  $\beta$ -Äthyliden-propionsäure und Valeriansäure, dagegen keine Älylessigsäure (THIELE, JHHL, B. 35, 2320). Vereinigt sich mit Brom zu  $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ -Tetrabrom-valeriansäure (DÖBNER, B. 35, 1139). Gibt mit konz. wäßr. Ammoniak bei 150° eine Diaminoveriansäure (E. FISCHER, RASKE, B. 38, 3608; vgl. RIESSER, H. 49, 243). Liefert beim Erhitzen mit Baryt

$CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2$  (Syst. No. 455) und einen Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{16}$  (s. Tricyclooctan  $CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2$ , Syst. No. 473) neben Methan, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (DÖBNER, B. 35, 2129; vgl. WILLSTÄTTER, VERAGUTH, B. 38, 1976; DÖBNER, B. 40, 146). — Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich und stark hygroskopisch (DÖBNER, B. 35, 1138). —  $AgC_5H_6O_2$ . Luftbeständige Nadeln (D.). —  $Ca(C_5H_6O_2)_2$ . Krystallinisches Pulver (D.). —  $Zn(C_5H_6O_2)_2$ . Undeutlich krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (D.).

4. **Pentadien-(1.2 oder 1.3)-säure**  $C_5H_6O_2 = CH_2:C:CH:CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $CH_2:CH:CH:CH \cdot CO_2H$  (vgl. No. 3, 5 und 6).

1.1.3.4.4-Pentachlor-pentadien-(1.2)-säure oder 1.1.2.3.4-Pentachlor-pentadien-(1.3)-säure  $C_5HO_2Cl_5 = CCl_2:C:CCl:CCl_2 \cdot CO_2H$  oder  $CCl_2:CCl:CCl:CCl_2 \cdot CO_2H$ . B. Man läßt ein Gemisch aus Hexachlorcyclopentenon (F: 92°)  $\begin{array}{c} CCl_2-CCl_2 \\ | \quad | \\ CCl=CCl \end{array} > CO$  oder  $\begin{array}{c} CCl_2-CCl_2 \\ | \quad | \\ CCl=CCl \end{array} > CO$  (Syst. No. 616) mit 10%iger Natronlauge bei 0° stehen, bis eine Probe sich in Eiswasser klar löst, saugt das ausgeschiedene Natriumsalz rasch ab, löst es in wenig Eiswasser und filtriert die Lösung in eiskalte konz. Salzsäure; in der alkalischen Mutterlauge findet sich in geringer Menge das Natriumsalz der isomeren Säure (s. unter No. 5) (ZINCKE, KÜSTER, B. 26, 2111). — Krystallpulver. F: 97–98°. Leicht löslich, unter Zersetzung, in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig. Beim Erhitzen mit Wasser wird Pentachlorbutadien (s. Bd. I, S. 250) und  $CO_2$  gebildet (ZINCKE, KÜSTER, B. 26, 2113). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht Äthylidenpropionsäure  $CH_2:CH:CH \cdot CO_2H$  und eine Carbonsäure  $C_5H_6O_2$  (s. unter No. 7) (Z., K., B. 26, 2107, 2110, 2114, 2116; ZINCKE, B. 27, 3364; 28, 1644; vgl. Z., A. 296, 140). —  $NaC_5O_2Cl_5$ . Schuppen (aus Ligroin). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (Z., K., B. 26, 2112).

Tetrachlor-brom-pentadiensäure  $C_5HO_2Cl_4Br = C_4Cl_4Br \cdot CO_2H$  (strukturell mit der vorstehenden Säure  $C_5HO_2Cl_5$  übereinstimmend). B. Man läßt Pentachlorbromcyclopentenon  $C_5OCl_4Br$  (Syst. No. 616) mit 10%iger Natronlauge bei 0° stehen, bis eine Probe sich in Eiswasser klar löst (ZINCKE, KÜSTER, B. 26, 2112). — Lange Nadeln (aus Ligroin). F: 110° (Zers.). — Wird beim Erwärmen mit Wasser zersetzt. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung entsteht Äthylidenpropionsäure.

5. **Pentadien-(1.3 oder 1.2)-säure**  $C_5H_6O_2 = CH_2:CH:CH:CH \cdot CO_2H$  oder  $CH_2:C:CH:CH_2 \cdot CO_2H$  (vgl. No. 3, 4 und 6).

1.1.2.3.4-Pentachlor-pentadien-(1.3)-säure oder 1.1.3.4.4-Pentachlor-pentadien-(1.2)-säure  $C_5HO_2Cl_5 = CCl_2:CCl:CCl:CCl \cdot CO_2H$  oder  $CCl_2:C:CCl:CCl_2 \cdot CO_2H$ . B. Man löst Hexachlorcyclopentenon (F: 28°)  $\begin{array}{c} CCl_2-CCl_2 \\ | \quad | \\ CCl=CCl \end{array} > CO$  oder  $\begin{array}{c} CCl-CCl_2 \\ | \quad | \\ CCl-CCl_2 \end{array} > CO$  (Syst. No. 616) in 10%iger Natronlauge und fällt mit Salzsäure (ZINCKE, KÜSTER, B. 21, 2728). — Nadeln oder Prismen (aus verdünnter Essigsäure) (Z., K., B. 21, 2728). F: 127°. Destilliert fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin (Z., K., B. 21, 2728). Dissoziationskonstante: ZINCKE, KÜSTER, A. 296, 141. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer oder saurer Lösung entstehen Äthylidenpropionsäure  $CH_2:CH:CH \cdot CO_2H$  und eine Carbonsäure  $C_5H_6O_2$  (s. unter No. 7) (Z., K., B. 22, 494; 26, 2107, 2116; ZINCKE, B. 27, 3364; 28, 1644; vgl. Z., A. 296, 140). — Das Ammoniumsalz kristallisiert in Nadeln, die bei 178–180° unter Zersetzung schmelzen.

Amid  $C_5H_5ONCl_5 = CCl_2:CCl:CCl:CCl \cdot CO \cdot NH_2$  oder  $CCl_2:C:CCl:CCl_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Stehen einer mit Ammoniak gesättigten Lösung des bei 92° schmelzenden Hexachlorcyclopentenons in Benzol (ZINCKE, KÜSTER, B. 23, 2222; vgl. ZINCKE, ROHDE, A. 299, 367). Entsteht auch aus der bei 127° schmelzenden Pentachlorpentadiensäure (s. o.) durch Methylierung und darauffolgende Behandlung mit Ammoniak (Z., K., B. 23, 2223). — Rhomboederähnliche Krystalle (aus Äther + Ligroin) (Z., K., B. 23, 2222). F: 116° (Z., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin (Z., K.). — Liefert bei der Verseifung mit verdünnter Natronlauge und etwas Alkohol die bei 127° schmelzende Pentachlorpentadiensäure (Z., K.).

6. **Pentadien-(1.3 oder 2.3)-säure**  $C_5H_6O_2 = CH_2:CH:CH:CH \cdot CO_2H$  oder  $CH_2:CH:C:CH \cdot CO_2H$  (vgl. No. 3, 4 und 5).

2-Chlor-pentadien-(1.3)-säure oder 4-Chlor-pentadien-(2.3)-säure-(1)  $C_5H_5O_2Cl = CH_2:CCl:CH:CH \cdot CO_2H$  oder  $CH_2:CCl:C:CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Versetzen des Chloralacetons  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$  mit 10%iger Kalilauge unter Kühlung (USCHAKOW, Ж. 29, 113; C. 1897 I, 1019). Aus Trichloräthylidenaceton  $CH_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CCl_3$  durch Einw. von 10%iger wäbr. oder von alkoholischer Kalilauge (SALKIND, Ж. 30, 906; C. 1899 I, 596). — Farblose Blättchen. F: 171–172° (U.). Leicht löslich in heißem Wasser und in Äther, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin und kaltem Wasser (U.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unter teilweisem Verharzen (U.). — Silbersalz. Voluminöser Niederschlag. Sehr wenig löslich in kaltem und in heißem Wasser. Schwärzt sich an der Luft (U.). —  $Ca(C_5H_4O_2Cl)_2$ . Leicht löslich in Wasser.

7. **Carbonsäure**  $C_5H_6O_2 = C_4H_5 \cdot CO_2H$  von ungewisser Konstitution. B. Entsteht neben Äthylidenpropionsäure bei der Reduktion der beiden isomeren Pentachlorpentadiensäuren (F: 97–98° und 127°) (s. o. unter No. 4 und 5) mit Natriumamalgam in schwach

schwefelsaurer Lösung, unter Eiskühlung (ZINCKE, KÜSTER, B. 26, 2110; ZINCKE, B. 27, 3366; 28, 1644). — Glänzende monokline Tafeln (aus Äther). Lange Nadeln (aus Benzol). F: 102–103°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol (Z., B. 28, 1646). — Bei der Einw. von Brom auf die in Chloroform gelöste Säure entsteht eine Dibrompentensäure von ungewisser Konstitution (vgl. S. 427) (Z., B. 28, 1646). Mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht eine Dibromvaleriansäure (Z.). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Fettglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser (Z., B. 28, 1646). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2$ . Schüppchen (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (Z.).

#### 4. Carbonsäuren $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ .

1. *Hexin-(2)-säure-(1),  $\alpha$ -Pentin- $\alpha$ -carbonsäure, Propylpropiolessäure, Propylacetylen-carbonsäure*  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei anhaltendem Einleiten von trockenem Kohlendioxyd in mit Äther übergossenes Propylacetylen-Natrium  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{Na}$  (FAWORSKI, J. pr. [2] 37, 420; MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 553; Bl. [3] 29, 652). — Federartige Krystalle. F: 27° (F.), gegen 25° (M., D.). Kp<sub>20</sub>: 125° (F.); Kp<sub>24</sub>: 126–127°; Kp<sub>16</sub>: 119–121° (M., D.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Ligroin (F.). Zerfließt an der Luft (F.). — Zersetzt sich bei der Destillation unter normalem Druck in Propylacetylen und  $\text{CO}_2$  (M., D.; vgl. F.). Liefert beim Erhitzen mit wäBriger Kalilauge (3 Mol. KOH auf 1 Mol. Säure) Methylpropylketon (M., D., Bl. [3] 29, 673). Bei der Einw. siedender alkoholischer Kalilauge (3 Mol. KOH auf 1 Mol. Säure) entsteht Butyrylessigsäure (M., D., C. r. 136, 753; Bl. [3] 29, 668). —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Leicht zersetzbar (F.). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2$  (bei 100°). Dünne wasserhaltige Nadeln, die rasch verwittern. Zersetzt sich bei 110°. Leicht löslich in Wasser (F.). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Leicht löslich in Wasser (F.).

Methylester  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Propylacetylen-Natrium  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{Na}$  in Äther durch Chlormeisensäuremethylester (MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 553; Bl. [3] 29, 651, 652). — Kp<sub>23</sub>: 80–82°. D°: 0,9648.

Äthylester  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Analog dem Methylester (MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 553; Bl. [3] 29, 651, 652). — Kp<sub>24</sub>: 93–94°. D°: 0,9468.

Isomylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Kp<sub>23</sub>: 127° bis 128°. D°: 0,9207 (MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 553; Bl. [3] 29, 652).

2. *Hexadien-(2,4)-säure-(1),  $\alpha$ - $\gamma$ -Pentadien- $\alpha$ -carbonsäure, Sorbinsäure*  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch 3-stündiges Erhitzen von 40 g Crotonaldehyd, 60 g Malonsäure und 60 g Pyridin (DOEBNER, B. 33, 2140). Aus Äldol und Malonsäure in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbad neben einer Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$  (s. Syst. No. 171) (RIEDEL, A. 361, 90). Bei 2-stündigem Kochen der Hexen-(2)-ol-(4)-säure-(6)  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  mit 30%iger Barium- oder 10%iger Natriumhydroxydlösung (Ausbeute 95%) (JAWORSKI, ZK. 35, 274; C. 1903 II, 555; vgl.

JAWORSKI, REFORMATSKI, B. 35, 3639). Aus Parasorbinsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH}$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH}$   $\begin{array}{c} \text{—O—CO} \end{array}$

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH}$   $\begin{array}{c} \text{—O—CO} \end{array}$  (s. Syst. No. 2460) bei kurzem Erhitzen mit festem Kali und wenig

Wasser oder bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (A. W. HOFMANN, A. 110, 132; DOEBNER, B. 27, 351), glatter durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Parasorbinsäure und Verseifen des gebildeten Sorbinsäureäthylesters (DOEBNER, B. 27, 351). — *Darst.* aus Vogelbeeren: Man neutralisiert den kochenden Saft reifender oder schon gereifter Vogelbeeren unvollständig mit Kalk, entfernt durch Filtrieren das ausgeschiedene äpfelsaure Calcium, neutralisiert das Filtrat mit Soda, dampft im Wasserbade ein, destilliert nach Zusatz der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure mit Wasserdampf ab, neutralisiert das Destillat mit Soda, dampft im Wasserbad ein, versetzt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1), nimmt die entstandene Parasorbinsäure mit Äther auf, destilliert den Äther ab und fraktioniert; durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die kalte alkoholische Lösung der Parasorbinsäure und nachherige Verseifung des gebildeten Äthylesters oder durch kurzes Erhitzen der Parasorbinsäure mit festem Kaliumhydroxyd und wenig Wasser erhält man Sorbinsäure (DOEBNER, B. 27, 345).

Sorbinsäure krystallisiert aus einem siedenden Gemenge von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser in zollangen Nadeln (A. W. HOFMANN, A. 110, 134). F: 134,5° (H.). Siedet bei 228°

unter Zersetzung (FITTIG, BARRINGER, A. 161, 308). Läßt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen (F., B.). Fast unlöslich in kaltem, mäßig löslich in heißem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Äther (H.). Zeigt im Gemische mit Anissäure liquokristalline Eigenschaften (VORLÄNDER, GAHREN, B. 40, 1968). Molekulare Verbrennungswärme: 743,4 Cal. (bei konstantem Druck), 742,8 Cal. (bei konstantem Vol.) (STOEHMANN, Ph. Ch. 10, 416), 745,9 Cal. (bei konstantem Vol.) (E. FISCHER, WREDE, C. 1904 I, 154). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,73 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 274). Neutralisationswärme: GAL, WERNER, Bl. [2] 46, 802. — Wird von Kaliumpermanganat in neutraler Lösung unterhalb 4° zu Traubensäure, Oxalsäure, Acetaldehyd und Kohlendioxyd oxydiert (DOEBNER, B. 23, 2376). Wird durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin reduziert (FOKIN, Zh. 40, 276; C. 1908 II, 1995; Z. Ang. 22, 1499). Bildet mit Natriumamalgam Hydro-sorbinsäure  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (FITTIG, BARRINGER, A. 161, 309; vgl. FITTIG, B. 24, 82). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu einer bei 68° schmelzenden Dibromcapronsäure; mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht  $\gamma$ -Jod-capronsäure (?) (vgl. S. 326) (FITTIG, A. 200, 46). Sorbinsäure verbindet sich in Schwefelkohlenstoff-Lösung mit 1 Mol.-Gew. Brom zu einer bei 94–95° schmelzenden Dibromhexensäure  $C_6H_8O_2Br_2$  (S. 436) (KACHEL, FITTIG, A. 168, 287). Mit 2 Mol.-Gew. Brom (in Wasser oder Schwefelkohlenstoff) entsteht  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -Tetrabrom-capronsäure (FITTIG, BARRINGER, A. 161, 323; KACHEL, FITTIG, A. 168, 287). Eine Lösung von Sorbinsäure in Schwefelkohlenstoff wird beim Stehen mit Jod nicht verändert (LIEBERMANN, B. 26, 843 Anm. 2). Sorbinsäure nimmt in Äther-Lösung 1 Mol.-Gew.  $N_2O_3$  auf unter Bildung einer Verbindung  $C_6H_8O_2N_2$  (s. u.) (ANGELI, G. 23 II, 126). Wird durch Erhitzen mit bei 0° gesättigtem wäbr. Ammoniak auf 150° in eine Diaminocapronsäure verwandelt (E. FISCHER, SCHLOTTERBECK, B. 37, 2357). Beim Erhitzen mit einer methylalkoholischen Lösung von Hydroxylamin auf 100° entsteht Acetylaceton-dioxim (FEIST, B. 37, 3316). Sorbinsäure ergibt beim Erhitzen mit Baryt einen Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  (Syst. No. 457) und einen Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{22}$  (Syst. No. 473) (DOEBNER, B. 35, 2135; vgl. WILLSTÄTTER, VERAGUTH, B. 38, 1976). — Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol: SUDBOROUGH, GITTINS, Soc. 95, 319.

$KC_6H_7O_2$ . Glänzende, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Schuppen (JAWORSKI, REFORMATSKI, B. 35, 3639; JAWORSKI, Zh. 35, 276; C. 1903 II, 556). —  $Ca(C_6H_7O_2)_2$  (HOFMANN, A. 110, 136). —  $Ba(C_6H_7O_2)_2$ . Silberglänzende Schuppen (H.). Leicht löslich in Wasser (J., R.). In siedendem Wasser kaum mehr löslich als in kaltem (H.). In Alkohol schwer löslich (J., R.).

Verbindung  $C_6H_8O_5N_2$ . B. Beim Einleiten von  $N_2O_3$  in eine ätherische Lösung von Sorbinsäure (ANGELI, G. 23 II, 126). — Weiße Nadelchen. F: 110° (Zers.).

Methylester  $C_7H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Sorbinsäurechlorid und Methylalkohol (DOEBNER, WOLFF, B. 34, 2221). — Fettig glänzende Blättchen. F: 5°.  $Kp_{20}$ : 70°;  $Kp_{760}$ : 174°. Riecht anisartig.

Äthylester  $C_8H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Sorbinsäure (A. W. HOFMANN, A. 110, 137) oder bei 5-stündigem Erhitzen von 45 g Sorbinsäure, 180 g absolutem Alkohol und 2 g Chlorwasserstoff im Wasserbade (VORLÄNDER, WEISSHEIMER, SPONNAGEL, A. 345, 228). Beim Sättigen einer kalten alkoholischen Lösung der Parasorbinsäure (Syst. No. 2460) mit Chlorwasserstoff (DOEBNER, B. 27, 349). Durch Eintragen von Sorbinsäurechlorid in eisgekühlten absoluten Alkohol und Behandeln des Produktes mit Soda und Eiswasser (D., WOLFF, B. 34, 2221). — Dünflüssig.  $Kp$ : 195,5° (H.);  $Kp_{20}$ : 85° (V., W., S.). — Verwandelt sich beim Aufbewahren in ein dickflüssiges Öl (V., W., S.). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (V., W., S.). Liefert mit Natriummalonester in Benzol ein Produkt, das, verseift und auf 160° erhitzt, 3-Methyl-hepten-(4)-disäure liefert (V., W., S.).

Hexadien-(2,4)-oylechlorid-(1), Sorbinsäurechlorid  $C_6H_7OCl = CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COCl$ . B. Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Sorbinsäure oder von Phosphor-trichlorid auf das Kaliumsalz der Sorbinsäure (A. W. HOFMANN, A. 110, 138). — Darst. Man verreibt 10 g Sorbinsäure mit 20 g Phosphorpentachlorid und fraktioniert das Produkt im Vakuum (DOEBNER, WOLFF, B. 34, 2221; vgl. RIEDEL, SCHULZ, A. 367, 36). — Stechend riechende Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 78° (D., W.). Wird von Wasser sofort zersetzt (D., W.).

Hexadien-(2,4)-amid-(1), Sorbinsäureamid  $C_6H_9ON = CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CONH_2$ . B. Aus Sorbinsäurechlorid und Ammoniumcarbonat (A. W. HOFMANN, A. 110, 138). Durch Eintragen von Sorbinsäurechlorid in eisgekühltes konz. Ammoniak (DOEBNER, WOLFF, B. 34, 2222). Bei nicht zu langem Erhitzen von Sorbinsäureäthylester mit wäbr. Ammoniak in zugeschmolzenem Rohr auf 120° (A. W. H., A. 110, 138). — Nadeln (aus Wasser), derbe Krystalle (aus Alkohol). F: 168° (D., W.). Löslich in Wasser und Alkohol (H.).

**Hexadien-(2,4)-nitril-(1), Sorbinsäurenitril**  $C_6H_7N = CH_2 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CN$ . *B.* Durch Erwärmen von 2 Tln. Sorbinsäureamid mit 1 Tl. Phosphorpentoxid auf  $150^\circ$  (DOEBNER, WOLFF, *B.* 34, 2222). Aus Cyansorbinsäure  $CH_3 \cdot CH : CH : CH : C(CN) \cdot CO_2H$  bei  $150-160^\circ$  (HAERDTL, *M.* 26, 1398). — Flüssigkeit. Riecht zimmtartig (D., W.). Riecht acetonitril-ähnlich (HAE.).  $Kp_{20}$ :  $72^\circ$  (D., W.);  $Kp_{12}$ :  $50-60^\circ$  (HAE.). Verharzt beim Stehen (HAE.).

**4-Chlor-hexadien-(2,4)-säure-(1),  $\gamma$ -Chlor-sorbinsäure**  $C_6H_7O_2Cl = CH_3 \cdot CH : CCl \cdot CH : CH : CO_2H$ . *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine wäßr.-alkoholische Lösung der 4,4,5-Trichlor-hexen-(2)-säure-(1) (RIEDEL, STRAUPE, *A.* 367, 50). — Weiße Nadeln (aus Wasser).  $F$ :  $116^\circ$ . Sehr flüchtig mit Wasserdämpfen.

**Äthylester**  $C_8H_{11}O_2Cl = CH_3 \cdot CH : CCl \cdot CH : CH : CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem 4,4,5-Trichlor-hexen-(2)-säure-(1)-äthylester in wäßr. Alkohol mit Zinkstaub auf dem Wasserbade (RIEDEL, STRAUPE, *A.* 367, 51). — Farbloses, schwach pfefferminzartig riechendes Öl.  $Kp_{13}$ :  $138^\circ$ . Erstarrt in einer Kältemischung zu Blättchen.

**3. 2-Methyl-pentin-(3)-säure-(5),  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -butin- $\alpha$ -carbonsäure, Isopropylpropiolsäure, Isosorbinsäure**  $C_6H_8O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C : C \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die ätherische Suspension von Isopropylacetylen-Natrium  $(CH_3)_2CH \cdot C : CNa$  (LAGERMARK, ELTEKOW, *JK.* 11, 125; FAWORSKI, *J. pr.* [2] 37, 423; MOUREU, DELANGE, *C. r.* 136, 553; *Bl.* [3] 29, 652). — Krystallinisch.  $F$ :  $38^\circ$  (F.),  $36^\circ$  bis  $38^\circ$  (M., D.). Die unreine Säure bleibt leicht flüssig (F.).  $Kp_{20}$ :  $106-107^\circ$  (F.);  $Kp_{16}$ :  $114-115^\circ$  (M., D.). Siedet an der Luft bei  $210^\circ$  (F.), unter Zerfall in Isopropylacetylen und Kohlendioxyd (M., D.). — Verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu  $x,x$ -Dibrom-2-methyl-pentan-säure-(5)  $C_6H_{10}O_2Br_2$  (S. 331) (L., E.). Liefert beim Erhitzen mit wäßriger Kalilauge Methylisopropylketon (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] 29, 674). —  $Cu(C_6H_7O_2)_2 + H_2O$ . Blaue Tafeln. Unbeständig (F.). —  $Ca(C_6H_7O_2)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F.). —  $Ba(C_6H_7O_2)_2 + 2H_2O$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser (F.).

**Methylester**  $C_7H_{10}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Isopropylacetylen-Natrium  $(CH_3)_2CH \cdot C : CNa$  und Chlorameisensäuremethylester in Äther (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 136, 553; *Bl.* [3] 29, 651, 653). —  $Kp_{20}$ :  $68-69^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,9509.

**Äthylester**  $C_8H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog dem Methylester. —  $Kp_{16}$ :  $83^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,9365 (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 136, 553; *Bl.* [3] 29, 651, 653).

**Isobutylester**  $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Analog dem Methylester. —  $Kp_{16}$ :  $99-101^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,9145 (M., D., *C. r.* 136, 553; *Bl.* [3] 29, 653).

**4. 2-Methyl-pentin-(4)-säure-(1),  $\delta$ -Pentin- $\beta$ -carbonsäure**  $C_6H_8O_2 = CH : C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\delta$ -Pentin- $\beta,\beta$ -dicarbonsäure  $CH : C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$  (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 91, 832). Aus Methyl-bromallyl-acetessigester  $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  durch alkoholische Kalilauge (GARDNER, PERKIN, *Soc.* 91, 853). — Öl.  $Kp_{768}$ :  $207-208^\circ$  (P., S.). Schwer löslich in Wasser. Die Lösung in Soda entfärbt Permanganat. —  $AgC_6H_7O_2 + AgOH$ . Flockiger Niederschlag (P., S.).

**Äthylester**  $C_8H_{12}O_2 = CH : C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim 10-tägigen Stehen eines Gemisches von 15 g der 2-Methyl-pentin-(4)-säure-(1) und 10 ccm Schwefelsäure in 80 ccm Alkohol (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 91, 832). — Öl.  $Kp_{765}$ :  $165-167^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 0,95424;  $D_4^{25}$ : 0,94404;  $D_4^{30}$ : 0,93989;  $D_4^{35}$ : 0,93602.  $n_D^{20}$ : 1,42654;  $n_D^{25}$ : 1,43486;  $n_D^{30}$ : 1,43991 (PERKIN sen., *Soc.* 91, 836). Magnetisches Drehungsvermögen:  $P$  sen., *Soc.* 91, 837.

**5. Carbonsäure**  $C_6H_8O_2 = CH_2 : CH : CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2H$ .

**Tetrachlorderivat**  $C_6H_4O_2Cl_4 = CCl_2 : CCl : C(CH_3) \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot CCl : CCl : CCl : CCl \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem flüssigen Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(2) (s. Syst. No. 616) durch 10%ige Natronlauge (ZINKE, PRENNTZELL, *A.* 296, 192). — Dicke klare Prismen (aus Benzin).  $F$ :  $145^\circ$ . Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzin. Ist beim Kochen mit Wasser beständig. — Natriumamalgam reduziert zu der Säure  $CH_2 : CH : CH : CH(CH_3) \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 : CH : CH : CH_2 \cdot CO_2H$  (S. 442 No. 17). — Die Alkalisalze sind leicht löslich. —  $Ba(C_6H_7O_2)_2 + 5H_2O$ . Feine weiße Nadeln.

6. *Methylpentadiensäure*  $C_6H_8O_2 = CH_2:CH:C(CH_3):CH:CO_2H$  oder  $CH_2:C(CH_3):CH:CH:CO_2H$ .

Tetrachlor-methyl-pentadiensäure  $C_6H_4O_2Cl_4 = CCl_2:CCl:C(CH_3):CCl:CO_2H$  oder  $CCl_2:C(CH_3):CCl:CCl:CO_2H$ . B. Aus dem flüssigen Pentachlor-1-methyl-cyclopenten-(x)-on-(3) (s. Syst. No. 616) durch 5%ige Natronlauge (ZINCKE, BERGMANN, FRANCKE, A. 296, 172). — Farblose kompakte Krystalle (aus Benzol). F: 146°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in kaltem Benzol und Eisessig, sehr schwer in kaltem Benzin. — Gibt bei der Reduktion eine Methylpentensäure  $CH_3:CH:C(CH_3):CH_2:CO_2H$  oder  $CH_3:C(CH_3):CH:CH:CO_2H$  (S. 442 No. 18). — Der Methyl ester ist ölig.

## 5. Carbonsäuren $C_7H_{10}O_2$ .

1. *Heptin-(2)-säure-(1),  $\alpha$ -Hexin- $\alpha$ -carbonsäure, Butylpropionalsäure, Butylacetylcarbonensäure*  $C_7H_{10}O_2 = CH_3:[CH_2]_3:C:C:CO_2H$ . B. Beim Einleiten von  $CO_2$  in die ätherische Suspension von Butylacetylen-Natrium (FAWORSKI, J. pr. [2] 37, 428; MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 553; Bl. [3] 29, 651, 653; M., D. R. P. 158252; C. 1905 I, 783). — Bleibt bei  $-20^\circ$  flüssig (F.).  $Kp_{20}$ :  $135^\circ$  (F.);  $Kp_{24}$ :  $140-142^\circ$  (M., D., C. r. 136, 553; Bl. [3] 29, 653). Zersetzt sich bei der Destillation unter normalem Druck in Butylacetylen und Kohlendioxyd (M., D.). —  $Ca(C_7H_9O_2)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Kleine Nadeln (FAWORSKI). —  $Ba(C_7H_9O_2)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Seifenartige Masse, die beim Stehen über Schwefelsäure zu Schuppen erstarrt (F.).

Methylester  $C_8H_{12}O_2 = CH_3:[CH_2]_3:C:C:CO_2CH_3$ . B. Aus Butylacetylen-Natrium und Chlorameisensäuremethylester in Äther (MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 553; Bl. [3] 29, 651, 653). —  $Kp_{15}$ :  $91-93^\circ$ .  $D^{20}$ : 0,953.

Äthylester  $C_9H_{14}O_2 = CH_3:[CH_2]_3:C:C:CO_2C_2H_5$ . B. Analog dem Methylester. —  $Kp_{24}$ :  $106-108^\circ$ ;  $D^{20}$ : 0,9385 (MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 553; Bl. [3] 29, 651, 654).

2. *2-Methyl-hexadien-(2,4)-säure-(1),  $\alpha$ -Methyl-sorbinsäure*  $C_7H_{10}O_2 = CH_3:CH:CH:CH:C(CH_3):CO_2H$ . B. Aus 2-Methyl-hexen-(4)-ol-(3)-säure-(1)  $CH_3:CH:CH:CH(OH):C(CH_3):CO_2H$  bei 14-stündigem Erhitzen mit 20%iger Natronlauge im Einschmelzrohr auf  $170-180^\circ$  oder beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure (70% Ausbeute) (JAWORSKI, ZK. 35, 279; C. 1903 II, 556; vgl. JAWORSKI, REFORMATSKI, B. 35, 3639). — Dünne Nadelchen. F:  $90-92^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Wasser und Petroläther. Die Krystalle gehen beim Stehen im Exsiccator allmählich in eine gelbe klebrige Masse über. —  $Cu(C_7H_9O_2)_2$ . Grünes Pulver. —  $AgC_7H_9O_2$ . Weißes, bei  $100^\circ$  sich zersetzendes Pulver.

3. *2,2-Dimethyl-pentin-(3)-säure-(5), tert.-Butyl-propionalsäure, Trimethyltetrolsäure*  $C_7H_{10}O_2 = (CH_3)_3C:C:C:CO_2H$ . B. Aus tert.-Butyl-acetylen-Natrium und Kohlendioxyd in Äther (MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 553; Bl. [3] 29, 651, 654). — F:  $47-48^\circ$ .  $Kp_{10}$ :  $110^\circ$ . — Zersetzt sich bei der Destillation unter normalem Druck in tert.-Butyl-acetylen und Kohlendioxyd (M., D., C. r. 136, 553; Bl. [3] 29, 654). Ist beständig gegen heiße alkoholische oder wäßr. Kalilauge (MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 756). —  $Ba(C_7H_9O_2)_2$ . Schuppen. Sehr hygroskopisch (M., D., C. r. 136, 553; Bl. [3] 29, 654).

Methylester  $C_8H_{12}O_2 = (CH_3)_3C:C:C:CO_2CH_3$ . B. Aus tert.-Butyl-acetylen-Natrium in Äther und Chlorameisensäuremethylester (MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 553; Bl. [3] 29, 651, 654). —  $Kp_{15}$ :  $66^\circ$ .  $D^{20}$ : 0,9292.

Äthylester  $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_3C:C:C:CO_2C_2H_5$ . B. Analog dem Methylester. —  $Kp_{15}$ :  $75^\circ$ ;  $D^{20}$ : 0,9209 (MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 553; Bl. [3] 29, 651, 654).

4. *Carbonsäure*  $C_7H_{10}O_2 = CH_3:C(CH_3):CH:C(CH_3):CO_2H$  oder  $CH_3:CH:CH:C(CH_3):CH:CO_2H$ .

Trichlorderivat  $C_7H_7O_2Cl_3 = CCl_2:C(CH_3):CCl:C(CH_3):CO_2H$  oder  $CH_3:CCl:CCl:C(CH_3):CCl:CO_2H$ . B. Aus dem flüssigen Tetrachlor-1,3-dimethyl-cyclopenten-(x)-on-(4) (s. Syst. No. 616) durch 10%ige Natronlauge (ZINCKE, FRANCKE, A. 296, 210). — Tafeln (aus Benzin). F:  $112^\circ$ . — Liefert bei der Reduktion eine Säure  $CH_3:C(CH_3):CH:CH(CH_3):CO_2H$  oder  $CH_3:CH_2:CH:C(CH_3):CH_2:CO_2H$  (s. S. 450 No. 28).

6. Carbonsäuren  $C_8H_{16}O_2$ .

1. *Octin-(2)-säure-(1),  $\alpha$ -Heptin- $\alpha$ -carbonsäure,  $n$ -Amyl-propionalsäure*  $C_8H_{16}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C : C \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Heptin-(1)-natrium  $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C : CNa$  in absolutem Äther und  $CO_2$  (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 136, 553; *Bl.* [3] 29, 655; M., D. R. P. 132 802; *C.* 1902 II, 169). Die Ester entstehen durch Einw. von Chlorameisensäureestern auf Heptin-(1)-natrium; man verseift die Ester durch die theoretisch nötige Menge Alkali (M., D., *C. r.* 132, 988). — Schwach nach Fettsäuren riechende Flüssigkeit.  $F$ :  $+2^\circ$  bis  $+5^\circ$ ;  $Kp_{15}$ :  $148-149^\circ$ ;  $D_{20}^{25}$ : 0,9623;  $n_D^{25}$ : 1,46335;  $n_D^{20}$ : 1,46025;  $n_D^{15}$ : 1,47750 (M., *A. ch.* [8] 7, 553). Molekular-Refraktion und Dispersion: M., *C. r.* 141, 894; *Bl.* [3] 35, 38; *A. ch.* [8] 7, 553. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf  $180-220^\circ$  in Heptin-(1) und  $CO_2$  (M., D., *C. r.* 132, 988). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol normale Caprylsäure (M., D., *Bl.* [3] 29, 663). Addiert in der Kälte nur 2 Atome Brom (M., D., *Bl.* [3] 29, 655). Beim Sättigen der Lösungen in Methylalkohol oder Äthylalkohol mit Chlorwasserstoff bei  $0^\circ$  entstehen fast nur die Ester der  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -amyl-acrylsäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CCl : CH \cdot CO_2H$  (M., D., *C. r.* 132, 989; *Bl.* [3] 29, 677). Liefert beim Kochen mit wäbr. Kalilauge Methylamylketon (M., D., *Bl.* [3] 29, 674). Schwach rauchende Schwefelsäure bewirkt Spaltung unter Bildung von Capronsäure und einer Sulfonsäure. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Caproylsäure (M., D., *C. r.* 132, 1121). —  $Ba(C_8H_{11}O_2)_2 + H_2O$ . Krystalle, die bei  $100^\circ$  ihr Wasser verlieren.

*Methylester*  $C_9H_{18}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Behandeln der Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] 29, 651). Aus dem entsprechenden Chlorid und Methylalkohol (M., D., *C. r.* 132, 989). Durch Einw. von Chlorameisensäuremethylester auf Heptin-(1)-Natrium (M., D., *C. r.* 132, 988; *Bl.* [3] 29, 651). — Öl.  $Kp_{20}$ :  $107^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,9524 (M., D., *C. r.* 132, 988; *Bl.* [3] 29, 656; M., D. R. P. 133 631; *C.* 1902 II, 553).  $Kp_{15}$ :  $111^\circ$ ;  $D_4^{15}$ : 0,9335;  $n_D^{15}$ : 1,45092;  $n_D^{10}$ : 1,4477;  $n_D^5$ : 1,4635 (M., *A. ch.* [8] 7, 556). Molekular-Refraktion und Dispersion: M., *C. r.* 141, 894; *Bl.* [3] 35, 38; *A. ch.* [8] 7, 556. — Beim Erhitzen mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol entsteht das Dimethylacetal des Octanon-(3)-säure-(1)-methylesters neben  $\beta$ -Methoxy- $\beta$ -amyl-acrylsäuremethylester (M., *C. r.* 138, 208; *Bl.* [3] 31, 506).

*Äthylester*  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Octin-(2)-säure-(1), Alkohol und Schwefelsäure (MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] 29, 651). Aus dem entsprechenden Chlorid und Alkohol (M., D., *C. r.* 132, 989; M., D. R. P. 133 631; *C.* 1902 II, 553). Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Heptin-(1)-Natrium, suspendiert in absolutem Äther (M., D., *Bl.* [3] 29, 651; M., D. R. P. 133 631; *C.* 1902 II, 553). — Öl.  $Kp_{15}$ :  $115^\circ$  bis  $115,5^\circ$ ;  $D_4^{15}$ : 0,9207;  $n_D^{15}$ : 1,45142;  $n_D^{10}$ : 1,44842;  $n_D^5$ : 1,4644 (M., *A. ch.* [8] 7, 557). Molekular-Refraktion und -Dispersion: MOUREU, *C. r.* 141, 894; *Bl.* [3] 35, 38; *A. ch.* [8] 7, 557.

— Bildet mit Hydroxylamin Amyl-isoxazonon  

$$C_8H_{11} \cdot C = CH \cdot CO \quad \begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{O} \end{array}$$
 (MOUREU, LAZENNEC,

*C. r.* 144, 1283; *Bl.* [4] 1, 1094). Beim Erhitzen mit einer Lösung von Natrium in Alkohol entsteht das Diäthylacetal des Octanon-(3)-säure-(1)-äthylesters neben  $\beta$ -Äthoxy- $\beta$ -amyl-acrylsäureäthylester (M., *C. r.* 138, 208; *Bl.* [3] 31, 507). Kondensiert sich mit Aminen unter Bildung von Verbindungen  $C_8H_{11} \cdot C(NHR) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_8H_{11} \cdot C : (NR) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (M., L., *C. r.* 143, 596; *Bl.* [3] 35, 1190). Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin  $C_8H_{11} \cdot C : CH_2 \cdot CO$

1-Phenyl-3-amyl-pyrazolon-(5)  

$$\begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{N} \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_8H_{11} \cdot C : CH_2 \cdot CO \end{array}$$
 (M., L., *C. r.* 142, 1534; *Bl.* [3] 35, 850).

*Propylester*  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Esterifizierung der Säure (MOUREU, *Bl.* [3] 31, 508). — Farbloses, schwach riechendes Öl.  $Kp_{17}$ :  $133-134^\circ$  (korr.).  $D_4^{20}$ : 0,9247. — Beim Erhitzen mit einer Lösung von Natrium in Propylalkohol entsteht das Dipropylacetal des Octanon-(3)-säure-(1)-propylesters neben  $\beta$ -Propyloxy- $\beta$ -amyl-acrylsäurepropylester (M., *C. r.* 138, 208; *Bl.* [3] 31, 507).

*Isopropylester*  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Öl.  $Kp_{22}$ :  $126^\circ$  bis  $127^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,9183 (MOUREU, DELANGE).

*Isobutylester*  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Öl.  $Kp_{23}$ :  $138^\circ$  bis  $139^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,916 (MOUREU, DELANGE).

*Isocamylester*  $C_{13}H_{26}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Öl.  $Kp_{20}$ :  $148-149^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,9114 (MOUREU, DELANGE).

*Allylester*  $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot OH \cdot CH_2$ .  $Kp_{16}$ :  $124-128^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,9465 (MOUREU, DELANGE).

*Chlorid*  $C_8H_{11}OCl = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C : C \cdot COCl$ . *B.* Aus Amylpropionalsäure und Phosphorpentachlorid (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 132, 989; *Bl.* [3] 29, 656; M., D. R. P. 133 631;

*C.* 1902 II, 553). — Flüssig. Raucht an der Luft.  $Kp_{15}$ : 84,5–87°;  $Kp_{17}$ : 88–90°.  $D_4^{20}$ : 1,0202.

Amid  $C_8H_{11}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C : C \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man erwärmt 5 g Amylpropionat mit einem kleinen Überschuß Phosphortrichlorid  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbad und gießt die erkaltete Mischung nach und nach in eiskaltes wäßr. Ammoniak (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 132, 553; *Bl.* [3] 29, 657). Durch Einw. von konz. wäßr. Ammoniak auf Amylpropionsäureester in der Kälte (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* 142, 212; *Bl.* [3] 35, 521). Man mischt in der Kälte 1 Tl. Amylpropionsäurenitril mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure und gießt nach 10 Tagen das Gemisch in eiskaltes Wasser (M., L., *C. r.* 142, 213; *Bl.* [3] 35, 525). — Blättchen (aus Alkohol).  $F$ : 91°. Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, Chloroform, weniger in Äther, sehr wenig in kaltem Wasser und Petroläther (M., L.). — Geht beim Kochen der alkoholischen Lösung am Rückflußkühler in Gegenwart einiger Tropfen Piperidin in Caproylacetamid  $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  über (M., L., *C. r.* 144, 806; *Bl.* [4] 1, 1068). Wird von konz. Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen, in der Hitze unter Bildung des Ketons  $C_8H_{11} \cdot CO \cdot CH_2$  gespalten (M., L., *C. r.* 142, 212; *Bl.* [3] 35, 523). Kondensiert sich mit Phenolen in Gegenwart von Natrium zu  $\beta$ -Aryloxy- $\beta$ -amyl-acrylsäureamiden  $C_8H_{11} \cdot C(O \cdot R) : CH \cdot CO \cdot NH_2$  (M., L., *C. r.* 142, 894; *Bl.* [3] 35, 536). Bildet beim Erhitzen der methylalkoholischen Lösung mit 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin je nach den Versuchsbedingungen ein Ammoniumsalz des Amylisoxazolons (Syst. No. 4272) oder eine mit diesem Ammoniumsalz isomere Verbindung  $C_8H_{11}O_2N_2$  (s. bei Caproyleisigsäureamid, Syst. No. 281) (M., L., *Bl.* [4] 1, 1095).

Nitril  $C_8H_{11}N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C : C \cdot CN$ . *B.* Aus Amylpropionsäureamid und Phosphor-pentoxyd beim Erhitzen auf 150–160° (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* 142, 213; *Bl.* [3] 35, 524). —  $Kp$ : 194–196° (korr.);  $Kp_{15}$ : 80–81°;  $D_4^{20}$ : 0,8508;  $n_D^{20}$ : 1,4553;  $n_D^{25}$ : 1,45247;  $n_D^{30}$ : 1,46952 (MOUREU, *A. ch.* [8] 17, 560). Molekular-Refraktion und -Dispersion: M., *C. r.* 141, 894; *Bl.* [3] 35, 38; *A. ch.* [8] 7, 560. — Bildet bei der Einw. von Hydrazin Amylpropionimid  $C_8H_{11} \cdot C : CH \cdot C : NH$  oder eine isomere Verbindung  $C_8H_{14}ON_2$  (s. u.)

$NH-NH$ ; analog entsteht mit Phenylhydrazin  $NH-N \cdot C_6H_5$  (M., L., *C. r.* 143, 1242; *Bl.* [4] 1, 1074). Bildet mit Hydroxylamin je nach den Versuchsbedingungen Amylisoxazonimid  $C_8H_{11} \cdot C : CH \cdot C : NH$  oder eine isomere Verbindung  $C_8H_{14}ON_2$  (s. u.)

$NH-O$  (M., L., *Bl.* [4] 1, 1088). Geht bei tagelanger Einw. von 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure in Amylpropionsäureamid über (M., L., *C. r.* 142, 213; *Bl.* [3] 35, 525). Kondensiert sich mit Alkoholen und Phenolen zu  $\beta$ -Alkyl(bzw. aryl)oxy- $\beta$ -amyl-acrylsäurenitrilen  $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot C(O \cdot R) : CH \cdot CN$  (M., L., *C. r.* 142, 338, 450; *Bl.* [3] 35, 526, 531). Analog lagern sich primäre und sekundäre Amine an, unter Bildung von Verbindungen  $C_8H_{11} \cdot C(NH \cdot R) : CH \cdot CN$  bzw.  $C_8H_{11} \cdot C(N \cdot R) : CH_2 \cdot CN$  (M., L., *C. r.* 143, 553; *Bl.* [3] 35, 1179).

Verbindung  $C_8H_{14}ON_2$ . *B.* Man setzt zu einer Lösung von 4 g Hydroxylaminhydrochlorid in 80 ccm absolutem Alkohol erst eine Lösung von 4 g Amylpropionsäurenitril in 5 ccm absolutem Alkohol und dann eine Lösung von 1,37 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol (MOUREU, LAZENNEC, *Bl.* [4] 1, 1090). — Weiße Stäbchen (aus Äther + Ligroin).  $F$ : 63° bis 64°. Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform; sehr wenig löslich in Ligroin und Wasser. — Reduziert Permanganat in schwefelsaurer Lösung in der Kälte sofort.

2. 2-Methyl-heptin-(5)-säure-(7), Isoamylpropionsäure  $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Isoamylacetylen-Natrium  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : CNa$  in absolutem Äther und  $CO_2$  (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 136, 553; *Bl.* [3] 29, 658; M., D. R. P. 158252; *C.* 1905 I, 783). Die Ester entstehen durch Einw. von Chlorameisensäureestern auf Isoamylacetylen-Natrium; man verseift mit der berechneten Menge Alkali (M., D., *C. r.* 136, 552; *Bl.* [3] 29, 651, 658). — Schmilzt gegen 0°.  $Kp_0$ : 141–144°.  $D_4^{20}$ : 0,9647. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Isoamylacetylen und  $CO_2$ .

Methylester  $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Isoamylacetylen-Natrium  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : CNa$  in absolutem Äther und Chlorameisensäuremethylester (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 136, 553; *Bl.* [3] 29, 651; M., D. R. P. 158252; *C.* 1905 I, 783). —  $Kp_{15}$ : 98–99°;  $D_4^{20}$ : 0,9417 (M., D., *C. r.* 136, 553; *Bl.* [3] 29, 658).

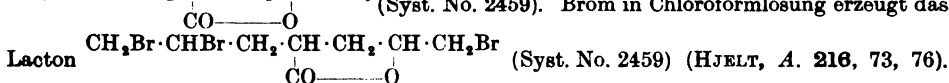
Äthylester  $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Analog dem Methylester. —  $Kp_{15}$ : 110–112°;  $D_4^{20}$ : 0,9288 (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 136, 553; *Bl.* [3] 29, 658; M., D. R. P. 158252; *C.* 1905 I, 783).

**3. 3-Methyl-heptadien-(2.6)-säure-(1)**  $C_8H_{12}O_2 = CH_2:CH:CH_2:CH_2:C(CH_3):CH:CO_2H$ . B. Durch 6–8-stündiges Erhitzen von 3-Methyl-hepten-(6)-ol-(3)-säure-(1) mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat (v. BRAUN, STECHELE, B. 33, 1476). — Wasserklare Flüssigkeit.  $Kp_{18}$ : 138–140°.  $D_{19}^{20}$ : 0,9712.  $n_D^{20}$ : 1,4604. — Zerfällt bei der Oxydation in Formaldehyd und Lävulinsäure. Liefert ein öliges Tetrabromid. —  $AgC_8H_{11}O_2$ .

**4. 3-Methylsäure-heptadien-(3.5),  $\alpha$ -Äthyl-sorbinsäure**  $C_8H_{12}O_2 = CH_3:CH:CH:CH:C(C_2H_5):CO_2H$ . B. Aus der Säure  $CH_3:CH:CH:CH(OH):CH(C_2H_5):CO_2H$  durch längeres Erhitzen mit Natronlauge auf 150° (JAWORSKI, REFORMATSKI, B. 35, 3689) oder beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure (JAWORSKI, Jk. 35, 283; C. 1903 II, 556). — Nadeln. F: 75–77°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Wasser. — Geht beim Stehen im Exsiccator allmählich in einen klebrigen Sirup über. —  $Cu(C_8H_{11}O_2)_2$ . Grünes, in Wasser unlösliches Pulver. —  $AgC_8H_{11}O_2$ . Weißes Pulver.

**5. 4-Methyl-heptadien-(2.4)-säure-(1),  $\gamma,\epsilon$ -Dimethyl-sorbinsäure**  $C_8H_{12}O_2 = CH_3:CH_2:CH:C(CH_3):CH:CH:CO_2H$ . B. Durch 3-stündiges Erwärmen von 30 g  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein mit 90 g Malonsäure und 50 g Pyridin und Eingießen der Mischung in eisgekühlte verdünnte Schwefelsäure (neben anderen Verbindungen) (DOEBNER, WEISSEHORN, B. 35, 1144). — Dickes gelbliches Öl.  $Kp_{20}$ : 165° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther. —  $Cu(C_8H_{11}O_2)_2$ . Hellgrüner flockiger Niederschlag. —  $AgC_8H_{11}O_2$ . Flockiger Niederschlag; sehr wenig löslich in Wasser. —  $Mg(C_8H_{11}O_2)_2$ . Gelblichweiße krystallinische Masse. —  $Al(C_8H_{11}O_2)_3(OH)$ . In Wasser unlöslicher Niederschlag.

**6. 4-Methylsäure-heptadien-(1.6), Diallylessigsäure**  $C_8H_{12}O_2 = (CH_2:CH:CH_2)_2CH:CO_2H$ . B. Entsteht, neben  $\alpha,\alpha$ -Diallyl-aceton und Essigsäure, beim Kochen von Diallylacetessigsäureäthylester mit konz. wäbr. Kalilauge (WOLFF, B. 10, 1957; A. 201, 49; REBOUL, C. r. 84, 1235; Bl. [2] 29, 228). Beim Erhitzen von Diallylmalonsäure (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 173). Beim Behandeln einer alkoholischen (durch Salzsäure sauer gehaltenen) Lösung von Joddiallylessigsäure (s. u.) mit Natriumamalgam (SCHATZKY, J. pr. [2] 34, 498). — Stark saures Öl von tranartigem Geruch. Erstarrt nicht in einer Kältemischung aus Eis und Salzsäure:  $Kp$ : 221–222° (korr.) (W.), 224–226° (korr.) (R.), 219° bis 220° (C., B.), 227–227,5° (korr.) (PERKIN, Soc. 49, 211). Flüchtig mit Wasserdämpfen (W.).  $D_{15}^{20}$ : 0,9578 (R.);  $D_{15}^{20}$ : 0,9495 (W.);  $D_{15}^{20}$ : 0,95756;  $D_{15}^{20}$ : 0,95547;  $D_{15}^{20}$ : 0,94913 (P.);  $D_4^{20}$ : 0,9618 (GLADSTONE, Soc. 59, 293). Fast unlöslich in Wasser (R.; W.; P.).  $n_D^{20}$ : 1,4574 (G.). Molekularrefraktion und -dispersion: GLADSTONE, Soc. 59, 295. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 49, 212. — Wird von Kaliumpermanganat zu Kohlendioxyd und Oxalsäure oxydiert und von Salpetersäure (D: 1,2) zu Tricarbaldehydsäure (W.). Natriumamalgam ist ohne Wirkung (R.). Verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure zu dem Lacton



—  $AgC_8H_{11}O_2$ . Blättchen (SCH.), Nadeln (R.) oder Schuppen (W.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,41 Tle. und bei Siedehitze 0,754 Tle. Salz (C., B.). Lichtbeständig. —  $Ca(C_8H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$ . Feine Blättchen. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (W.).

**Äthylester**  $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_2:CH:CH_2)_2CH:CO_2C_2H_5$ . Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $Kp$ : 195°; leichter als Wasser (REBOUL, C. r. 84, 1236; Bl. [2] 29, 228). — Beim Behandeln mit HBr und absolutem Alkohol entsteht ein Produkt, das beim Kochen mit Zinkstaub und absolutem Alkohol Dipropyl-essigester und  $\alpha$ -Propyl-valerolacton liefert (OBERREIT, B. 29, 1998).

**Amid**  $C_8H_{13}ON = (CH_2:CH:CH_2)_2CH:CO \cdot NH_2$ . B. Bei 6-stündigem Erhitzen von diallylessigsaurem Ammonium im Einschlußrohr auf 230–260° (OBERREIT, B. 29, 2005). — Nadeln (aus Wasser). F: 82,5°.  $Kp$ : 265°. Löslich in Äther.

**Nitril**  $C_8H_{11}N = (C_2H_5)_2CH \cdot CN$ . B. Beim Destillieren von Diallylacetamid mit wenig überschüssigem Phosphorpentoxyd (OBERREIT, B. 29, 2006). — Süß schmeckendes Öl.  $Kp$ : 186–188°. — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Diallyläthylamin  $(C_2H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

**4-Jod-4-methylsäure-heptadien-(1.6), Jod-diallyl-essigsäure**  $C_8H_{11}O_2I = (CH_2:CH:CH_2)_2CI \cdot CO_2H$ . B. Aus 17 g Diallylglykolsäure  $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot CO_2H$  und 45 g rauchender Jodwasserstoffsäure bei mehrtägigem Stehen in der Kälte (SCHATZKY, J. pr. [2] 34, 498). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

**7. 2.4-Dimethyl-hexadien-(2.4)-säure-(6),  $\beta,\delta$ -Dimethyl-sorbinsäure**  $C_8H_{12}O_2 = (CH_3)_2C:CH:C(CH_3):CH:CO_2H$ . B. Der Äthylester entsteht durch langsames

Eintragen von 13 g Zink in ein 150° warmes Gemisch von 20 g Mesityloxyd und 36 g Bromessigester und mehrstündiges Erwärmen; er wird durch verdünnte Natronlauge und etwas Alkohol verseift (RUPE, LOTZ, B. 36, 15). — Nadeln oder Tafeln (aus verdünntem Alkohol). F: 93°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sonst leicht löslich. Flüchtigt mit Wasserdampf. —  $Ca(C_8H_{11}O_2)_2 + 3H_2O$ . Weiße Nadelbüschel (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser; verliert beim Trocknen im Exsiccator 1 Mol. Wasser. Zersetzlich (RUPE, LOTZ, A. 369, 344). —  $Ba(C_8H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$ . Weiße Nadelbüschel (R., L.).

Äthylester  $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe bei der Säure. — Angenehm riechende Flüssigkeit.  $Kp_{14}$ : 94° (RUPE, LOTZ, B. 36, 15).

## 7. Carbonsäuren $C_9H_{14}O_2$ .

1. *Nonin-(2)-säure-(1)*, *α-Octin-α-carbonsäure*, *n-Hexyl-propiolsäure*  $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C:C \cdot CO_2H$ . B. Aus Octin-(1)-Natrium und  $CO_2$  in absolutem Äther (MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 554; Bl. [3] 29, 658; M., D. R. P. 132802; C. 1902 II, 169). Die Ester entstehen durch Einw. von Chlorameisensäureestern auf Octin-(1)-Natrium; man verseift durch die berechnete Menge Alkali (M., D., C. r. 132, 990). — Sirupöse Flüssigkeit. F: gegen -8°;  $Kp_{19}$ : 158–160°;  $D_{17.5}^{20}$ : 0,9525;  $n_D^{17.5}$ : 1,46429;  $n_D^{17.5}$ : 1,4611;  $n_D^{17.5}$ : 1,4777 (M., A. ch. [8] 7, 553). Molekular-Refraktion und -Dispersion: M., C. r. 141, 894; Bl. [3] 35, 38; A. ch. [8] 7, 553. — Zerfällt beim Erhitzen auf 200° in  $CO_2$  und Octin-(1) (M., A. ch. [8] 7, 542). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Pelargonsäure (M., D., C. r. 132, 990; Bl. [3] 29, 664). Liefert beim Kochen mit wäßr. Kalilauge Methylhexylketon (M., D., Bl. [3] 29, 674).

Methylester  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C:C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Öl.  $Kp_{20}$ : 121°;  $D_{17.5}^{20}$ : 0,9238;  $n_D^{17.5}$ : 1,45782;  $n_D^{17.5}$ : 1,44915;  $n_D^{17.5}$ : 1,4647 (M., A. ch. [8] 7, 558; vgl. M., D., C. r. 132, 990; Bl. [3] 29, 658; M., D. R. P. 133631; C. 1902 II, 553). Molekular-Refraktion und -Dispersion: M., C. r. 141, 894; Bl. [3] 35, 38; A. ch. [8] 7, 558.

Äthylester  $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C:C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Öl.  $Kp_{13}$ : 121–122°;  $D_{17.5}^{20}$ : 0,9154;  $n_D^{17.5}$ : 1,45227;  $n_D^{17.5}$ : 1,44965;  $n_D^{17.5}$ : 1,4648 (M., A. ch. [8] 7, 558; vgl. M., D., C. r. 132, 990; Bl. [3] 29, 659; M., D. R. P. 133631; C. 1902 II, 553). Molekular-Refraktion und -Dispersion: M., C. r. 141, 894; Bl. [3] 35, 38; A. ch. [8] 7, 558.

Isopropylester  $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C:C \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Öl.  $Kp_{22}$ : 145–148°;  $D^{20}$ : 0,9101 (M., D., C. r. 136, 554; Bl. [3] 29, 659).

Isoamylester  $C_{14}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C:C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Öl.  $Kp_{27}$ : 168–172°;  $D^{20}$ : 0,9074 (M., D., C. r. 136, 554; Bl. [3] 29, 659).

Chlorid  $C_9H_{13}OCl = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C:C \cdot COCl$ . An der Luft rauchende Flüssigkeit.  $Kp_{25}$ : 113–116°;  $D^{20}$ : 1,0007 (M., D., C. r. 136, 554; Bl. [3] 29, 659; M., D. R. P. 133631; C. 1902 II, 553).

Amid  $C_9H_{15}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C:C \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von konz. wäßr. Ammoniak auf Hexylpropiolsäureester in der Kälte (MOUREU, LAZENNEC, C. r. 142, 212; Bl. [3] 35, 521). Man mischt in der Kälte 1 Tl. Hexylpropiolsäurenitril mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure und gießt nach 10-tägigem Stehen das Gemisch in Eiswasser (M., L., C. r. 142, 213; Bl. [3] 35, 525). — Blättchen (aus Äther). F: 92°. Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, Chloroform, weniger in Äther und Benzol, schwer in kaltem Wasser und Petroläther. Molekular-Refraktion in Acetonlösung: M., C. r. 141, 894; Bl. [3] 35, 38; A. ch. [8] 7, 562. — Wird von konz. Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen, in der Hitze unter Bildung des Ketons  $C_8H_{13} \cdot CO \cdot CH_3$  gespalten (M., L., C. r. 142, 212; Bl. [3] 35, 523). Geht beim Kochen der alkoholischen Lösung am Rückflußkühler in Gegenwart einiger Tropfen Piperidin in Heptoylacetamid  $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  über (M., L., C. r. 144, 806; Bl. [4] 1, 1069).

Nitril  $C_9H_{13}N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C:C \cdot CN$ . B. Aus Hexylpropiolsäureamid und Phosphorpentoxyd beim Erhitzen auf 150–160° (MOUREU, LAZENNEC, C. r. 142, 213; Bl. [3] 35, 524). — Flüssig. Kp: 212–213° (korr.);  $Kp_{13}$ : 95–96°;  $D_{17.5}^{20}$ : 0,8493;  $n_D^{17.5}$ : 1,45637 (M., L.).  $n_D^{17.5}$ : 1,45344;  $n_D^{17.5}$ : 1,46977 (M., A. ch. [8] 7, 561). Molekular-Refraktion und -Dispersion: M., C. r. 141, 894; Bl. [3] 35, 38; A. ch. [8] 7, 561. — Bildet bei der Einw. von Hydrazinhydrat Hexylpyrazolonimid  $C_8H_{13} \cdot C:CH \cdot C:NH$  (M., L., C. r. 143, 1242; Bl. [4] 1, 1076).

Bildet mit Hydroxylamin Hexylisoxazonimid  $C_8H_{13} \cdot C:CH \cdot C:NH$  (M., L., C. r. 144, 1283; Bl. [4] 1, 1091). Geht bei tagelanger Einw. von 10 Tln. konz. Schwefelsäure in das entsprechende Amid über (M., L., C. r. 142, 213; Bl. [3] 35, 525).

2. **2-Methyl-octin-(6)-säure-(8), Isohexylpropiolsäure**  $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Methyl-heptin-(6)-Natrium  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \equiv CNa$ , suspendiert in absolutem Äther, und  $CO_2$  (MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 554; Bl. [3] 29, 659). Die Ester entstehen durch Einw. von Chlorameisensäureestern auf 2-Methyl-heptin-(6)-Natrium; man verseift mit der berechneten Menge Alkali (M., D.). — Öl. F:  $-16^\circ$  bis  $-12^\circ$ ;  $Kp_{25}$ :  $169-172^\circ$ ;  $D^{20}$ : 0,960 (M., D.).  $Kp_{17-18}$ :  $142-144^\circ$ ;  $D^{18}$ : 0,965 (M., D. R. P. 158252; C. 1905 I, 783). — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in 2-Methyl-heptin-(6) und  $CO_2$  (M., D., C. r. 136, 554).

Methylester  $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot C \equiv C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Siehe bei der Säure. — Öl.  $Kp_{21}$ :  $125-127^\circ$ ;  $D^{20}$ : 0,933 (MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 554; Bl. [3] 29, 660; M., D. R. P. 158252; C. 1905 I, 783).

Äthylester  $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot [CH_2]_3 \cdot C \equiv C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe bei der Säure. — Öl.  $Kp_{20}$ :  $135-137^\circ$ ;  $D^{20}$ : 0,922 (M., D.; M.).

3. **2,6-Dimethyl-heptadien-(2,5)-säure-(1)**  $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C \equiv CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. RUFE, SCHLOCHOFF, B. 38, 1504. — B. Durch Destillieren von 2,6-Dimethyl-hepten-(2)-ol-(6)-säure-(1 oder 7) (Syst. No. 224) (RUFE, B. 33, 1138). — Öl.  $Kp_{11}$ :  $136-138^\circ$ ;  $D^{17}$ : 0,9816 (R.).  $n_D$ : 1,480 (SILBERBERG, B. 33, 1139, 1420). —  $Ca(C_9H_{13}O_2)_2 + H_2O$ . Nadeln (R.).

4. **2,5-Dimethyl-3-methylsäure-hexadien-(2,4),  $\alpha,\beta$ -Diisopropyliden-propionsäure**  $C_9H_{14}O_2 = (CH_3)_2C \equiv CH \cdot C(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2$ .

Amid  $C_9H_{15}ON = (CH_3)_2C \equiv CH \cdot C(CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_2$ . B. Aus der Verbindung  $(CH_3)_3N(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_2$  durch Erhitzen auf  $140^\circ$ , neben Trimethylamin (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, B. 36, 3364). — Ranzig riechende, wachsartige Masse. F:  $59^\circ$ .  $Kp_{14}$ :  $142-145^\circ$ . — Addiert Brom unter gleichzeitiger Substitution. Entfärbt  $KMnO_4$ -Lösung. Sehr schwer verseifbar; beim Kochen mit sehr konz. alkoholischer Kalilauge tritt der Geruch des Diisocrotyls (Bd. I, S. 259) auf.

5. **Tanacetogensäure**  $C_9H_{14}O_2$  s. bei Tanaceton, Syst. No. 618.

## 8. Carbonsäuren $C_{10}H_{16}O_2$ .

1. **Decin-(2)-säure-(1),  $\alpha$ -Nonin- $\alpha$ -carbonsäure, n-Heptyl-propiolsäure**  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C \equiv C \cdot CO_2H$ . B. Aus n-Heptyl-acetylen-Natrium  $CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C \equiv CNa$ , suspendiert in absolutem Äther, und  $CO_2$  (MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 554; Bl. [3] 29, 660; M., D. R. P. 158252; C. 1905 I, 783). Die Ester entstehen durch Einw. von Chlorameisensäureestern auf n-Heptyl-acetylen-Natrium; man verseift mit der berechneten Menge Alkali (M., D.). — F:  $6-10^\circ$ ;  $Kp_{20}$ :  $164-168^\circ$ ;  $D^{17}$ : 0,9408. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in n-Heptyl-acetylen und  $CO_2$ .

Methylester  $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C \equiv C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Siehe bei der Säure. — Öl.  $Kp_{21}$ :  $133-135^\circ$ ;  $D^{20}$ : 0,9263 (MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 554; Bl. [3] 29, 660; M., D. R. P. 158252; C. 1905 I, 783).

Äthylester  $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C \equiv C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe bei der Säure. — Öl.  $Kp_{21}$ :  $143-146^\circ$ ;  $D^{20}$ : 0,9168 (MOUREU, DELANGE; M.).

2. **2,6-Dimethyl-octadien-(2,5)-säure-(8),  $\beta,\xi$ -Dimethyl- $\beta,\epsilon$ -heptadien- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C \equiv CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) und  $PCl_5$  entsteht unter Abspaltung von  $HCl$  6-Chlor-2-methyl-heptadien-(2,5), das mit Natriummalonsäurediäthylester 2,6-Dimethyl-7-methylsäure-octadien-(2,5)-säure-(8)-diäthylester gibt; aus der durch Verseifen dieses Esters dargestellten Säure spaltet man durch Destillation  $CO_2$  ab (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 118351; C. 1901 I, 651). Man kondensiert 6-Chlor-2-methyl-heptadien-(2,5) mit Cyanessigester oder Acetessigester und verseift die entstehenden Verbindungen  $(CH_3)_2C \equiv CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $(CH_3)_2C \equiv CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Chem. Fabrik Griesheim-Elektron, D. R. P. 119043; C. 1901 I, 866). — Flüssig.  $Kp_{12}$ :  $160^\circ$ .

3. **2,6-Dimethyl-octadien-(2,6)-säure-(8), Geraniumsäure**  $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C \equiv CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von Citral (Bd. I, S. 753) mit ammoniakalischem Silberoxyd (SEMMLER, B. 23, 3556). Beim Verseifen des Nitrils (s. S. 492) durch Kochen mit alkoholischem Kali (BARBIER, C. r. 116, 884; Bl. [3] 9, 804; TIEMANN, SEMMLER, B. 26, 2718). Aus Oxydihydrogeraniumsäure  $(CH_3)_2C \equiv CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BARBIER, BOUVEAULT, C. r. 122, 393; Bl. [3] 15, 1002). Entsteht in kleiner Menge bei Oxydation

von l-Linalool  $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH:CH_2$  mit  $KMnO_4$  in neutraler Lösung (B.). — Dünflüssiges Öl.  $Kp_{11}$ :  $153^\circ$  (WALLACH, SCHEUNEER, A. 324, 101);  $Kp_{16}$ :  $157,5^\circ$  bis  $159,5^\circ$ ;  $D_{19}^{20}$ : 0,964;  $n_D^{20}$ : 1,48362 (TIEMANN, B. 31, 827). — Zerfällt bei der Destillation an der Luft in 2,6-Dimethyl-heptadien-(1,5) und  $CO_2$  (T., S.; T.; W., SCH.). Wandelt sich beim Eintragen in unter  $0^\circ$  abgekühlte 70%ige Schwefelsäure in ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Cyclogeraniumsäure (Syst. No. 894) um (T., B. 33, 3703, 3712; vgl. T., S.; HAARMANN, REIMER, D. R. P. 75062; *Frdl.* 3, 891). Verhalten gegen Brom: RUFE, B. 33, 1139 Anm. Geht bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol in Rhodinsäure (S. 456) über (TIEMANN, B. 31, 2899; BOUVEAULT, GOURMAND, C. r. 138, 1700). Bei Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und geraniumsaurem Calcium unter vermindertem Druck entsteht Citral (TIEMANN, B. 31, 827). — Toxische Wirkung: HILDEBRANDT, A. Pth. 46, 272. —  $AgC_{10}H_{16}O_2$  (SEMMLER, B. 23, 3557). —  $Ba(C_{10}H_{15}O_2)_2$  (BARBIER, Bl. [3] 9, 804).

Äthylester  $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kochen des Oxydihydrogeraniumsäureäthylesters  $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit Eisessig und wenig  $ZnCl_2$  (BARBIER, BOUVEAULT, C. r. 122, 393); Bl. [3] 15, 1002). — Flüssig.  $Kp_2$ :  $110-120^\circ$ . — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol Rhodinol (s. Bd. I, S. 452), gemischt mit einem Alkohol  $C_{10}H_{18}O$  (BOUVEAULT, GOURMAND, C. r. 138, 1700).

Nitril  $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CN$ . B. Bei halbstündigem Kochen von Citraloxim (Bd. I, S. 756) mit 2,5 Tln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, SEMMLER, B. 26, 2717; BARBIER, C. r. 116, 884; Bl. [3] 9, 804). — Öl.  $Kp_{10}$ :  $110^\circ$  (T., S.);  $Kp_{15}$ :  $138-140^\circ$  (B.).  $D_{20}^{20}$ : 0,8709;  $n_D^{20}$ : 1,4759 (T., S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (T., S.). — Liefert bei der Reduktion mit naszierendem Wasserstoff Rhodinamin  $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (BOUVEAULT, Bl. [3] 29, 1047). Geht beim Digerieren mit alkoholischem Hydroxylamin in ein öliges Amidoxim über (T., S.). Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entstehen Geraniumsäure, 2-Methyl-hepten-(2)-ol-(6) und 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) (T., S., B. 26, 2720; vgl. T., B. 31, 820). Geht beim Behandeln mit 70%iger Schwefelsäure bei niedriger Temperatur in das Nitril  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CN$  ( $Kp_{10}$ :  $152^\circ$ ) (Syst. No. 224) über (BARBIER, BOUVEAULT, Bl. [3] 15, 1002, 1006). Beim Behandeln mit 70%iger Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur entstehen Cyclogeraniumsäurenitril (Syst. No. 894) und Oxydihydrocyclogeraniumsäurenitril vom Schmelzpunkt  $115^\circ$  (Syst. No. 1053) (B., B., Bl. [3] 15, 1003, 1007; vgl. TIEMANN, SCHMIDT, B. 31, 887).

Hydroxamsäure  $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot C(N:OH) \cdot OH$ . B. Man erwärmt Citral (Bd. I, S. 753) und Benzolsulphhydroxamsäure  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot OH$  in wäbr.-alkoholisch-alkalischer Lösung, verjagt den Alkohol, versetzt mit Wasser, zieht mit Äther aus und versetzt die wäbr. Lösung mit Essigsäure und Kupferacetat; aus dem so gewonnenen Kupfersalz wird die Säure mit  $H_2SO_4$  in Freiheit gesetzt (VELARDI, G. 34 II, 72). — Öl. —  $CuC_{10}H_{15}O_2N$ .

4. 2,6-Dimethyl-octadien-(4,6)-säure-(8), Isogeraniumsäure  $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Destillation von Oxydihydroisogeraniumsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  im Vakuum (TIEMANN, TIGGES, B. 33, 563). — Flüssig.  $Kp_{14}$ :  $151-154^\circ$ .  $D_{17}^{20}$ : 0,959.  $n_D^{20}$ : 1,49194. — Liefert beim Abbau durch  $KMnO_4$  Isovaleriansäure.

5. 4-Propylsäure-heptadien-(1,6),  $\gamma$ - $\gamma$ -Diallyl-buttersäure  $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3:CH \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von  $\gamma$ -Jod- $\gamma$ -diallyl-buttersäure (s. u.) mit 3%igem Natriumamalgam (KASANSKI, ZH. 35, 1185; C. 1904 I, 1330; J. pr. [2] 71, 254). — Flüssig.  $Kp$ :  $264-267^\circ$ . —  $NaC_{10}H_{18}O_2$ . —  $AgC_{10}H_{18}O_2$ .

4-Jod-4-propylsäure-heptadien-(1,6),  $\gamma$ -Jod- $\gamma$ -diallyl-buttersäure  $C_{10}H_{17}O_2I = (CH_3:CH \cdot CH_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\gamma$ -Diallyl-butyrolacton und Jodwasserstoff in der Kälte (KASANSKI, ZH. 35, 1184; C. 1904 I, 1330; J. pr. [2] 71, 253). — Flüssig. — Wird durch 3%iges Natriumamalgam zu  $\gamma$ -Diallyl-buttersäure reduziert.

6. 3-Methodhenyl-hepten-(5)-säure-(1) (?)  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5 \cdot CO_2H) \cdot C(CH_3):CH_2$  (?). B. Aus dem entsprechenden Aldehyd, der bei der Belichtung von Dihydrocarvon  $C_{10}H_{16}O$  (Syst. No. 617) in wäbr. Alkohol entsteht, durch Behandlung mit Benzulsulphhydroxamsäure  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot OH$  und alkoholischem Kali, Spaltung der entstandenen Hydroxamsäure mit verdünnter Schwefelsäure und Behandlung des dabei gebildeten Lactons mit Barytwasser (CIAMICIAN, SILBER, R. A. L. [5] 17 I, 578; B. 41, 1930). —  $AgC_{10}H_{18}O_2 + H_2O$ .

7. *Carbonsäure*  $C_{11}H_{18}O_2$ , von ungewisser Konstitution. B. Das Natriumsalz entsteht, neben vielen anderen Körpern, beim Eintragen von Natrium in Äthylbutyrat (BRÜGGEMANN, A. 246, 132). — Lange Nadeln. F: 52,5°. Kp: 305–307°.

## 9. Carbonsäuren $C_{11}H_{18}O_2$ .

1. *Undecin-(1)-säure-(11)*, *1-Decin-α-carbonsäure*  $C_{11}H_{18}O_2 = CH:C[CH_2]_8 \cdot CO_2H$ . B. Durch Destillieren des bei 100° im Vakuum getrockneten Kaliumsalzes der 1- oder 2-Brom-undecen-(1)-säure-(11) bei 12 mm und 250° (KRAFFT, B. 29, 2234). Entsteht neben der erwähnten Bromundecensäure bei 12-stündigem gelindem Erwärmen und dann 12-stündigem Kochen von 1 Tl. 10.11-Dibrom-undecensäure-(1) mit 1 Tl. KOH, gelöst in 6 Tln. Alkohol (Kr.); man trennt die Säuren durch Destillation im Vakuum. — Große Blätter. F: 42,7° bis 42,9°. Kp<sub>15</sub>: 175°. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Sebacinsäure. Wandelt sich mit konz. Kalilauge bei 180° in Undecin-(2)-säure-(11) um.

Äthylester  $C_{13}H_{22}O_2 = CH:C[CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Äthyljodid und dem Kaliumsalz in Alkohol bei 110° (KRAFFT, B. 29, 2238). — Öl. Kp<sub>15</sub>: 145°. —  $AgC_{11}H_{17}O_2 + AgNO_3$  (über  $H_2SO_4$ ). Glänzende Blättchen. Schwer löslich in Alkohol. Brennt unter blitzartigem Aufflammen ab.

2. *Undecin-(2)-säure-(11)*, *9-Decin-α-carbonsäure*, *Undecolsäure*  $C_{11}H_{18}O_2 = CH_2 \cdot C:C[CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. KRAFFT, SELDIS, B. 33, 3571. — B. Aus 10.11-Dibrom-undecensäure-(1) durch Entziehung von HBr mittels alkoholischer Kalilauge bei 180° (KRAFFT, B. 11, 1414); durch 10-stündiges Erhitzen von 10.11-Dibrom-undecensäure-(1) mit 8 Tln. höchst konz. wäbr. Kalilauge auf 180° (WELANDER, B. 28, 1448). Bei mehrstündigem Erhitzen der rohen (1- oder 2)-Brom-undecen-(1)-säure-(11) oder der Undecin-(1)-säure-(11) mit alkoholischer (oder konz. wäbr.) Kalilauge auf 180° (KRAFFT, B. 29, 2233, 2235). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 59,5° (Kr., B. 11, 1414). Kp<sub>15</sub>: ca. 177° (Kr., B. 29, 2235). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff (Kr., B. 11, 1415). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1538,1 Cal. (STOERMANN, Ph. Ch. 10, 416). — Bei der Oxydation durch rauchende Salpetersäure entsteht Azelainsäure (Kr., B. 11, 1415). Dreitägige Einw. von ca. 88%iger Schwefelsäure in der Kälte führt zu Undecanon-(10)-säure-(1) (?) (W., B. 28, 1449). —  $AgC_{11}H_{17}O_2$ . —  $Ca(C_{11}H_{17}O_2)_2 + H_2O$ . —  $Ba(C_{11}H_{17}O_2)_2$ . Löslich in 212 Tln. Wasser von 15,5°.

Äthylester  $C_{13}H_{22}O_2 = CH_2 \cdot C:C[CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Öl. Kp<sub>49</sub>: 197° (WELANDER, B. 28, 1448).

3. *2.3.7-Trimethyl-octadien-(2.6)-säure-(1)*, *α-Methyl-geraniumsäure*  $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifen ihrer Ester, die durch Einw. von Acetylchlorid auf Oxydihydro-α-methyl-geraniumsäureester  $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2R$  entstehen (TIFFENEAU, C. r. 146, 1154). — Flüssig. Kp<sub>13</sub>: 156–158°. D<sup>0</sup>: 0,964. — Geht, langsam bei gewöhnlichem Druck destilliert, unter Abspaltung von  $CO_2$  in Dihydromyrcen  $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2$  (Bd. I, S. 260) über. Verwandelt sich bei der Einw. von Schwefelsäure in das cyclische

Isomere  $CH_2 \begin{cases} CH_2 - C(CH_3)_2 \\ > C(CH_3) \cdot CO_2H \end{cases}$  (Syst. No. 894).

Äthylester  $C_{13}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Kp: 239–240°; D<sup>0</sup>: 0,9259 (TIFFENEAU, C. r. 146, 1154).

Amylester  $C_{16}H_{30}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . Flüssig. Kp: 275–277°; D<sup>0</sup>: 0,9134 (TIFFENEAU, C. r. 146, 1154).

## 10. Carbonsäuren $C_{12}H_{20}O_2$ .

1. *Dodecin-(2)-säure-(1)*, *α-Undecin-α-carbonsäure*, *n-Nonyl-propionol-säure*  $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot C:C \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Natriumsalz des Undecins-(1)  $CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot C:CNa$  und  $CO_2$  in absolut-ätherischer Lösung (MOUREU, DELANGE, C. r. 136, 554; Bl. [3] 29, 660; M., D. R. P. 158252; C. 1905 I, 783). Vgl. auch die Bildung des Methyl-esters. — Nadeln. F: 30°. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Undecin-(1) und  $CO_2$ . Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol Laurinsäure  $C_{12}H_{24}O_2$ . Liefert beim Kochen mit wäbr. Kalilauge Methyl-nonylketon (MOUREU, DELANGE, Bl. [3] 29, 675).

Methylester  $C_{12}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot C:C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Natriumsalz des Undecins-(1)  $CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot C:CNa$  und Chlorameisensäuremethylester (M., D., C. r. 136, 554; Bl. [3] 29, 661; M., D. R. P. 158252; C. 1905 I, 783). — Kp<sub>20</sub>: 168–172°. D<sup>0</sup>: 0,9158.

Äthylester  $C_{11}H_{22}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog dem Methyl ester. —  $Kp_{760}$ : 170–174°;  $D_4^{20}$ : 0,908 (M., D., C. r. 136, 554; M., D. R. P. 158252; C. 1905 I, 783).

2. 2.6-Dimethyl-decadien-(2.8 oder 1.8)-säure-(10), Citronelliden-essigsäure  $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot C(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  oder Gemisch beider. Zur Konstitution vgl. HARRIES, HIMMELMANN, B. 41, 2191. — B. Durch 5-stündiges Erwärmen von Citronellal  $C_{10}H_{18}O$  (Bd. I, S. 745) mit Malonsäure und Pyridin auf dem Wasserbade, neben der nicht isolierten 2.6-Dimethyl-decadien-(2.7 oder 1.7)-säure-(10), die durch Schwefelsäure in das Lacton  $C_8H_{14}O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot \overset{O}{\underset{CO}{\parallel}}$  übergeht (RUPE, LOTZ, B. 36, 2798; vgl. RUPE, PFEIFFER, SPLITTGERBER, B. 40, 2813). Aus Citronellal, Malonsäure und Piperidin (KNÖVENAGEL, GRÜNHAGEN; vgl. R., Pf., S., B. 40, 2813). — Fest. F: 51–52° (K., G.).

3. 5-Methylsäure-2.8-dimethyl-nonadien-(2.7),  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\beta,\eta$ -nonadien- $\alpha$ -carbonsäure  $C_{12}H_{20}O_2 = [(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2]_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Verseifen des Esters  $[(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2]_2 \cdot C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit Barythydrat, neben dem Keton  $[(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2]_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$  (SSOLONINA, Jk. 36, 974; C. 1905 I, 145). —  $Kp_{13}$ : 121° bis 131°. —  $AgC_{12}H_{19}O_2$ . Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol.

4. 2.2.3.7-Tetramethyl-octadien-(3.6)-säure-(1),  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-geraniumsäure  $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifen des Äthylesters, der durch Einw. von Acetylchlorid auf Oxydihydro- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-geraniumsäure-äthylester  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  entsteht (TIFFENEAU, C. r. 146, 1155). — Flüssig.  $Kp_{15}$ : 166–168°.

Äthylester  $C_{11}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig.  $Kp$ : 248–251°;  $D_4^{20}$ : 0,9208;  $n_D^{20}$ : 1,4609 (TIFFENEAU, C. r. 146, 1155).

11. Myristolsäure  $C_{14}H_{24}O_2$ . B. Man leitet im Sonnenlicht 2 Mol.-Gew. Chlor durch 1 Mol.-Gew. auf 100° erhitzte Myristinsäure  $C_{14}H_{26}O_2$ , esterifiziert das entstandene Chlorderivat und behandelt das Produkt mit alkoholischem Kali (MASINO, A. 202, 175). — Gelbliches Öl. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei 12°. — Addiert 2 Mol.-Gew. Brom. Färbt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und einem Tropfen Zuckerlösung auf 70–75° violettrot.

Dibrommyristolsäure  $C_{14}H_{22}O_2Br_2$ . B. Das Additionsprodukt von Brom an Myristolsäure  $C_{14}H_{24}O_2$  zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in HBr und ölige Dibrommyristolsäure (MASINO, A. 202, 177). — Dickes Öl. — Geht in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure wieder in Myristolsäure über.

## 12. Carbonsäuren $C_{16}H_{28}O_2$ .

1. Hexadecin-(7)-säure-(1),  $\zeta$ -Pentadecin- $\alpha$ -carbonsäure, Palmitolsäure  $C_{16}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C : C \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ . B. Man behandelt Hexadecin-(7)-säure-(1)  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$  in ihr Dibromid und behandelt dieses mit 20%iger alkoholischer Kalilauge bei 170–180° (BODENSTEIN, B. 27, 3400). — Krystalle (aus Alkohol). F: 47°.  $Kp_{15}$ : 240° (korr.) (B.). — Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure entsteht Ketopalmitinsäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ .

2. Carbonsäure  $C_{16}H_{28}O_2 = C_{16}H_{27} \cdot CO_2H$ . B. Man führt natürliche Hypogäasäure (aus Erdnußöl) in ihr Dibromid über und behandelt dieses bei 170–180° mit alkoholischer Kalilauge (SCHRÖDER, A. 143, 27). — Feine seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 42°. In Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol oder Äther. — Verbindet sich direkt mit 2 und 4 Atomen Brom. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure wurden erhalten eine bei 67° schmelzende Säure  $C_{16}H_{26}O_4$ , eine bei 129° schmelzende Säure  $C_8H_{14}O_4$  und eine ölige Säure  $C_8H_{14}O_3$ . —  $AgC_{16}H_{27}O_2$ . Amorpher Niederschlag. Schwärzt sich sehr leicht am Licht. —  $Ba(C_{16}H_{27}O_2)_2$ . Krystallinische Masse (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol.

13. Heptadecin-(2)-säure-(1),  $\alpha$ -Hexadecin- $\alpha$ -carbonsäure, Tetradecylpropionssäure  $C_{17}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot C : C \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von  $CO_2$  auf die Natriumverbindung des Hexadecins-(1) bei 130° (KRAFFT, HEIZMANN, B. 33, 3588). — Blätter (aus verdünntem Alkohol). F: 44–45°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Zerfällt bei der Destillation unter 15 mm Druck in  $CO_2$  und Hexadecin-(1). —  $AgC_{17}H_{29}O_2$ . F: 67°.

Amid  $C_{17}H_{31}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot C:C \cdot CO \cdot NH_2$ . Blättchen (aus absolutem Alkohol). F: 76–77° (KRAFFT, HEIZMANN, *B.* 33, 3589).

#### 14. Carbonsäuren $C_{18}H_{32}O_2$ .

1. *Octadecin-(6)-säure-(1), Taririnsäure*  $C_{18}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot C:C \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. ARNAUD, *C. r.* 134, 842; *Bl.* [3] 27, 484, 489. — *V.* An Glycerin gebunden im Fette aus den Früchten von *Picramnia*-Arten (Tariri) aus Guatemala (A., *C. r.* 114, 79; *Bl.* [3] 7, 233; GRÜTZNER, *Ch. Z.* 17, 1851). — Krystalle (aus Alkohol). F: 50,5° (A., *C. r.* 114, 79; *Bl.* [3] 7, 234). — Wird durch Permanganat in alkalischer Lösung oder durch rauchende Salpetersäure zu Adipinsäure und Laurinsäure, bei vorsichtiger Oxydation zu Octadecandion-(6,7)-säure-(1)  $CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$  oxydiert (A., *Bl.* [3] 27, 485, 487). Wird durch Natriumamalgam nicht angegriffen, liefert aber beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 200–210° Stearinsäure (A., *C. r.* 122, 100). Liefert mit Brom in Chloroformlösung in der Kälte 6,7-Dibrom-octadecen-(6)-säure-(1) (A., *C. r.* 114, 80; *Bl.* [3] 7, 234), ohne Lösungsmittel mit 4 At.-Gew. Brom 6,6,7,7-Tetrabrom-octadecansäure-(1) (A., *C. r.* 114, 80; *Bl.* [3] 7, 234). Addiert in Eisessig bei 50–60° 2 At.-Gew. Jod unter Bildung von 6,7-Dijod-octadecen-(6)-säure-(1) (A., POSTERNAK, *C. r.* 149, 220). Nimmt bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure ein Molekül Wasser auf unter Bildung von Octadecanon-(7)-säure-(1) (A., *C. r.* 134, 547). —  $KC_{18}H_{31}O_2$ . 100 Tle. 98%iger Alkohol lösen bei 15° 2,48 Tle. (A., *C. r.* 114, 80; *Bl.* [3] 7, 234). —  $AgC_{18}H_{31}O_2$ . Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser (A., *C. r.* 114, 80; *Bl.* [3] 7, 234).

2. *Octadecin-(9)-säure-(1), Stearolsäure*  $C_{18}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C:C \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl.: BARUCH, *B.* 27, 172. — *B.* Durch Erhitzen von  $\beta$ , $\gamma$ -Dibrom-stearinsäuren (Ölsäure-Dibromid und Elaidinsäure-dibromid) mit alkoholischer Kalilauge auf 100° (OVERBECK, A. 140, 49, 61). Durch 2-stündiges Erhitzen von  $\lambda$ -Chlor- $\beta$ -keto-stearinsäure in Eisessiglösung mit Zinkstaub und wenig Salzsäure bis nahezu zum Sieden (BEHREND, *B.* 26, 2249). — Prismen (aus Alkohol). F: 48° (O.). Destilliert größtenteils unzersetzt (O.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, sowie in Äther (O.). Mol. Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 2624,7 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 416). — Liefert mit rauchender Salpetersäure  $\beta$ , $\gamma$ -Diketo-stearinsäure (Stearoxylsäure), Azelainsäure, Pelargonsäure und 1,1-Dinitro-nonan (O., A. 140, 62; LIMPACH, A. 190, 297). Die Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung liefert Stearoxylsäure und geringere Mengen von Korksäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 953). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Essigsäure, Hexadecen-(7)-säure-(1) und dann Myristinsäure (MARASSE, *B.* 2, 359; BODENSTEIN, *B.* 27, 3397). Über die Einw. von Ozon vgl.: MOLINARI, *B.* 40, 4156; 41, 585; 41, 2782; HARRIES, *B.* 40, 4906; 41, 1227; 42, 456. Stearolsäure gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 200–210° Stearinsäure (ARNAUD, *C. r.* 122, 1000). Liefert mit Brom 9,10-Dibrom-octadecen-(9)-säure-(1) und  $\beta$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ -Tetrabrom-stearinsäure (OVERBECK, A. 140, 56). Addiert 2 At.-Gew. Jod unter Bildung von 9,10-Dijod-octadecen-(9)-säure-(1) (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* 24, 4116; ARNAUD, POSTERNAK, *C. r.* 149, 220; vgl. MOLINARI, *B.* 40, 4156). Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure  $\epsilon$ -Keto-stearinsäure (BARUCH, *B.* 27, 174). — Ammoniumsalz. Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sowie in Alkohol und Äther (OVERBECK, A. 140, 51). —  $AgC_{18}H_{31}O_2$ . Niederschlag (O.). —  $Ca(C_{18}H_{31}O_2)_2 \cdot H_2O$ . Nadeln, in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich (O.). —  $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$ . Krystallinisch (aus kochendem Alkohol) (O.).

$\alpha$ -Monostearolat des Glycerins, Glycerin- $\alpha$ -stearolin  $C_{31}H_{58}O_4 = C_{17}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von gleichen Gewichtsteilen Stearolsäure und wasserfreiem Glycerin in einem mit Kohlensäure gefüllten Rohr auf 160–170° (QUENSELL, *B.* 42, 2441). Aus Glycerin- $\alpha$ -mono-chlorhydrin und stearolurem Natrium in einer Kohlensäure-Atmosphäre bei 150° (Qu.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 40,5°. Löslich in Chloroform, Äther, Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol. Jodzahl: Qu., *B.* 42, 2451.

$\alpha\beta$ -Distearolat des Glycerins, Glycerin- $\alpha\beta$ -di-stearolin  $C_{39}H_{70}O_5 = C_{17}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{31}) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus stearolurem Natrium und Glycerin- $\beta$ -dibromhydrin im geschlossenen Rohr bei 175° (QUENSELL, *B.* 42, 2443). — Krystalle (aus Ligroin). F: 40°. Jodzahl: Qu., *B.* 42, 2451.

$\alpha\alpha'$ -Distearolat des Glycerins, Glycerin- $\alpha\alpha'$ -di-stearolin  $C_{39}H_{70}O_5 = C_{17}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{31}$ . *B.* Aus Glycerin- $\alpha$ -dichlorhydrin und stearolurem Natrium im geschlossenen Rohr in einer Kohlensäure-Atmosphäre bei 180° (QUENSELL, *B.* 42, 2443). Beim Erhitzen von Glycerin mit einem Überschuß von Stearolsäure auf 190°

bei 10 mm Druck (Qu.). — Blättchen (aus Ligroin). F: 38,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin, Petroläther, schwer in kaltem Alkohol. Jodzahl: Qu., B. 42, 2451.

Tristearolat des Glycerins, Glycerin-tristearolin  $C_{57}H_{104}O_6 = C_{17}H_{31} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{17}H_{31}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{17}H_{31}$ . B. Aus äquivalenten Mengen stearolsaurem Natrium und Glycerintrichlorhydrin im geschlossenen Rohr bei 190–200° (QUENSELL, B. 42, 2444). — Krystalle (aus Alkohol). F: 29°. Jodzahl: QUENSELL, B. 42, 2451.

3. *Octadecadien-(6.9)-säure-(18)*  $C_{18}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ .

a) *Linolsäure, Leinölsäure, Hanfölsäure*  $C_{18}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. GOLDSOBEL, Ch. Z. 30, 825. — V. An Phytosterin gebunden in der Rinde von *Prunus serotina* (POWER, MOORE, Soc. 95, 248). An Glycerin gebunden im Leinöl (SACC, A. 51, 213; SCHÜLER, A. 101, 252), im Hanföl (BAUER, HAZURA, M. 7, 217), im Mohnöl (OUDEMANS, J. 1858, 304), im Öl der Samen der Sonnenblumen (HAZURA, M. 10, 195; vgl. indessen FOKIN, H. 34, 501; C. 1902 II, 601; Z. El. Ch. 12, 759), im Olivenöl (HAZURA, GRÜSSNER, M. 9, 946), in der *Cascara sagrada* (JOWETT, C. 1905 I, 388). Im Fett des Hasen, des Störs, des Wals (KURBATOW, H. 24, 31; B. 25 Ref., 506). In Form von Lecithin im Eidotter, neben den Ölsäure-, Stearinsäure- und Palmitinsäure-Lecithinen (COUSIN, C. r. 137, 68).

*Darst.* Man löst die aus 1 kg Mohnöl durch Verseifung erhaltenen Fettsäuren in 1500 ccm Ligroin, versetzt unter Kühlung mit Brom bis zur bleibenden Rötung und krystallisiert das ausgeschiedene Bromierungsprodukt in zwei Portionen aus je 1000 ccm Ligroin um; es werden so 530 g vom Schmelzpunkt 114–115° erhalten. Je 100 g erhitzt man mit 150 ccm Methylalkohol und 100 g granuliertem Zink zum Sieden; in die siedende Flüssigkeit trägt man tropfenweise 150 ccm 5-fach normale methylalkoholische Salzsäure ein. Man kocht alsdann noch eine Stunde. Beim Abkühlen scheidet sich der gebildete Linoläuremethylester als helles Öl ab. Man zieht den Ester mit Petroläther aus, wäscht die Petrolätherlösung wiederholt mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft. Zur Reinigung destilliert man den Linoläuremethylester im Vakuum. Zur Verseifung versetzt man 40 g Methylester mit 400 ccm 5%iger äthylalkoholischer Natronlauge, läßt die Lösung über Nacht stehen, löst den erstarrten Kolbeninhalt in ca. 400 ccm Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, schüttelt mit Petroläther aus und destilliert nach Verjagen des Petroläthers im Vakuum (ROLLETT, H. 62, 411, 413). — Man verseift Leinöl mit Natronlauge, löst die ausgesalzene Seife in Wasser und fällt mit Chlorcalcium. Dem Niederschlage wird das leinölsäure Salz durch Äther entzogen und daraus die freie Säure abgeschieden. Man löst letztere in Alkohol, fällt mit Ammoniak und Bariumchlorid und krystallisiert den Niederschlag wiederholt aus Äther um. Man übergießt das Bariumsalz mit Äther, fügt Salzsäure hinzu, hebt die ätherische Schicht ab und verdunstet den Äther (SCHÜLER, A. 101, 252). — Zur Reinigung verwandelt man nach REFORMATSKI (J. pr. [2] 41, 534) die Linolsäure durch Behandlung mit Alkohol und Chlorwasserstoff in den Äthylester, aus welchem man sie durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge zurückerhält.

Hellgelbes Öl.  $Kp_{16}$ : 229–230°;  $Kp_{14}$ : 228°;  $D_4^{20}$ : 0,9026 (ROLLETT, H. 62, 413). — Zersetzung durch trockne Destillation: HAZURA, GRÜSSNER, M. 9, 206. Linolsäure oxydiert sich an der Luft (MULDER, J. 1865, 324). Die Salze nehmen noch leichter Sauerstoff auf als die freie Säure (BAUER, HAZURA, M. 9, 460). Bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhält man  $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ , $\epsilon$ -Tetraoxy-stearinsäure (Sativinsäure), Azelainsäure, wenig Buttersäure und einen in Wasser unlöslichen Körper  $C_{18}H_{32}O_6$ , der bei 133° schmilzt und sich in Äther löst (BAUER, HAZURA, M. 7, 223; vgl. HAZURA, FRIEDREICH, M. 8, 158). Azelainsäure entsteht auch bei der Oxydation durch Wasserstoffsperoxyd oder durch Braunstein und Schwefelsäure (B., H., M. 7, 223). Linolsäure liefert beim Schmelzen mit Kali Ameisensäure, Essigsäure, Myristinsäure und wenig Azelainsäure (B., H., M. 7, 219). Beim Erhitzen von Linolsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 120° entsteht eine Jodstearinsäure (REFORMATSKI, J. pr. [2] 41, 538). Die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200° führt zu Stearinsäure (PETERS, M. 7, 553). Linolsäure liefert mit Brom nur etwa 50% der theoretisch möglichen Menge an krystallisiertem Tetrabromid, daneben scheint ein öliges Tetrabromid zu entstehen (ROLLETT, H. 62, 418). Jodzahl: MASCARELLI, BLASI, G. 37 I, 119.

$Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$ . Löslich in Äther (PETERS, M. 7, 555). —  $Zn(C_{18}H_{31}O_2)_2$ . Warzen (aus Alkohol), in Wasser unlöslich (REFORMATSKI, J. pr. [2] 41, 537).

Methylester der Linolsäure  $C_{19}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2CH_3$ . *Darst.* Siehe unter Linolsäure. — Hellgelbes Öl.  $Kp_{11}$ : 207–208°;  $Kp_{14}$ : 211° bis 212°;  $Kp_{21}$ : 221–224°;  $D_4^{20}$ : 0,8886 (ROLLETT, H. 62, 411).

**Äthylester**  $C_{20}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Linolsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (REFORMATSKI, *J. pr.* [2] 41, 534). — Flüssig.  $Kp_{130}$ : 270–275°.  $D_4^{20}$ : 0,8865. — Oxydiert sich langsam an der Luft.

b)  **$\alpha$ -Eläostearinsäure**  $C_{18}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . Zusammensetzung und Konstitution s. KAMETAKA, *Soc.* 83, 1045. — V. An Glycerin gebunden, im Öl der Samen von *Elaeococca vernicia* („japanisches Holzöl“) (CLOEZ, *Bl.* [2] 26, 286; 28, 24; *J.* 1878, 738; *C. r.* 82, 502). — Blättchen (aus Alkohol). F: 48–49° (MAJIMA, *B.* 42, 676), 48° (C.), 43–44° (K.). Destilliert bei 12 mm in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre bei ca. 235° größtenteils unverändert (MAJIMA). Sehr leicht löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff (*C. r.* 82, 502). — Geht durch Einw. von etwas Schwefel oder Jod in die  $\beta$ -Eläostearinsäure über (MAQUENNE, *C. r.* 135, 697). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Azelainsäure und n-Valeriansäure (MAQUENNE), ferner Sativinsäure (K.). Gibt in Chloroform mit Ozon ein Ozonid  $C_{18}H_{32}O_8$  (s. u.) (MAJIMA). Liefert mit Brom das bei 114° schmelzende Linolsäuretetraabromid (K.).

**Eläostearinsäure-diozonid**  $C_{18}H_{32}O_8 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Eläostearinsäure in Chloroform durch Ozon (MAJIMA, *B.* 42, 676). — Amorphe, gelbliche, halbfeste Masse (aus Äther durch Hexan). Verpufft beim Erhitzen. — Gibt beim Kochen mit Wasser n-Valeraldehyd, n-Valeriansäure, Azelinaldehydsäure und Azelainsäure.

c)  **$\beta$ -Eläostearinsäure**  $C_{18}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . B. Durch Belichtung von  $\alpha$ -Eläostearinsäure (CLOEZ, *C. r.* 83, 944). Durch Einw. kleiner Mengen von Schwefel oder Jod auf die  $\alpha$ -Eläostearinsäure (MAQUENNE, *C. r.* 135, 696). — Blättchen. F: 71° (C.; M.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Azelainsäure und n-Valeriansäure (M.).

4. **Telfairiasäure**  $C_{18}H_{32}O_2 = C_{17}H_{31} \cdot CO_2H$ . V. Als Glycerid im Telfairiaöl (THOMS, *Ar.* 238, 54). — Flüssig, erstarrt völlig bei 2° zu Nadelchen.  $Kp_{13}$ : 220–225°. — Gibt bei Oxydation mit Permanganat in verdünnter alkalischer Lösung bei 0° eine Säure  $C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$  (Tetraoxystearinsäure?), in konz. alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Azelainsäure (?). Addiert 4 At.-Gew. Brom.

5. **Carbonsäure**  $C_{18}H_{32}O_2 = C_{17}H_{31} \cdot CO_2H$ . B. Bei der Destillation von Ricinolsäure bei 250° unter 15 mm Druck (KRAFFT, *B.* 21, 2732). Bei der Destillation von Ricinelaidinsäure im Vakuum (MANGOLD, *M.* 15, 309). — Tafeln (aus Alkohol). F: 53–54°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol (M.). — Addiert 4 At.-Gew. Brom (M.). —  $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$ . Niederschlag, in Alkohol fast unlöslich (M.).

6. **Carbonsäure**  $C_{18}H_{32}O_2 = C_{17}H_{31} \cdot CO_2H$ . B. Man führt Petroselinsäure  $C_{18}H_{34}O_2$  (S. 462) in das Dibromid über und erhitzt dieses mit methylalkoholischer Kalilauge unter Druck (VONGERICHTEN, KÖHLER, *B.* 42, 1639). — F: 54°. —  $AgC_{18}H_{31}O_2$ . Körniges Pulver.

7. **Kephalinsäure**  $C_{18}H_{32}O_2 = C_{17}H_{31} \cdot CO_2H$ . B. Bei der Hydrolyse von Kephalin durch Alkalien (PARNAS, *Bio. Z.* 22, 416). — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Erstarrt gegen –8°; F: –4°.  $Kp_1$ : 205°. Die Hydrierung führt zu Stearinsäure. —  $NaC_{18}H_{31}O_2$ . —  $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$ . Krystallinisch.

**Methylester**  $C_{18}H_{34}O_2 = C_{17}H_{31} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Öl.  $Kp_0$ : 188–190°.  $D_{22}^{20}$ : 0,8816. Geht durch Hydrierung in Stearinsäuremethylester über (PARNAS, *Bio. Z.* 22, 416).

15. **Carbonsäure**  $C_{20}H_{36}O_2 = C_{19}H_{35} \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen des Bromadditionsproduktes der Eikosensäure mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge auf 175° (BODENSTEIN, *B.* 27, 3404). — F: 69°.  $Kp_{15}$ : 270°.

16. **Dokosin-(9)-säure-(22), Behenolsäure**  $C_{22}H_{40}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C:C \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. BARUCH, *B.* 26, 1867. — B. Aus  $\mu, \nu$ -Dibrombehensäure (F: 42–43°) und alkoholischem Kali bei 140–150° (HAUSKNECHT, *A.* 143, 41). — *Dargest.* Man kocht (1 Tl.) Dibrombehensäure mit (2 Tln.) festem Kali und (6–8 Tln.) 96%igem Alkohol 9 Stunden (HOLT, *B.* 25, 964). — Nadeln. F: 57,5° (HA.). Leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (HA.). Mol. Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 3249,9 Cal. (STOEHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 380). — Gibt mit rauchender Salpetersäure  $\mu, \nu$ -Diketo-behensäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ , Pelargonsäure, Brassylsäure, Arachinsäure und Kohlendioxyd (HA., *A.* 143, 46; v. GROSSMANN, *B.* 26,

641; SPIECKERMANN, *B.* 28, 276). Bleibt beim Kochen mit Natrium in alkoholischer Lösung unverändert, wird aber beim Erhitzen mit Zink, Eisessig und etwas Salzsäure zu Brassidinsäure reduziert (HOLT, *B.* 25, 962). Verbindet sich mit Chlor zu  $\mu, \nu$ -Dichlor-brassidinsäure (HOLT, *B.* 25, 2667). Gibt mit 2 At.-Gew. Brom  $\mu, \nu$ -Dibrom-brassidinsäure (HAUSKNECHT, *A.* 143, 44; HOLT, *B.* 25, 963), mit 4 At.-Gew. Brom  $\mu, \mu, \nu, \nu$ -Tetrabrom-behen-säure (HAUSKNECHT, *A.* 143, 45). Addiert 2 At.-Gew. Jod unter Bildung von  $\mu, \nu$ -Dijod-brassidinsäure (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* 24, 4117; ARNAUD, POSTERNAK, *C. r.* 149, 220). Einwirkung von Chlorwasser und Bromwasser auf das Natriumsalz der Behenolsäure: HAASE, STUTZER, *B.* 36, 3603. Behenolsäure liefert beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° Brombrassidinsäure (HOLT, *B.* 25, 962). Die Einw. von Salzsäure bei 100°, sowie die Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur führt zu  $\nu$ -Keto-behen-säure (HOLT, *B.* 25, 963; HOLT, BARUCH, *B.* 26, 839; B., *B.* 26, 1868; 27, 176). Beim Erhitzen von Behenolsäure mit Kali auf 260° entsteht Eikonsäure und dann Stearinsäure (BODENSTEIN, *B.* 27, 3403). —  $AgC_{22}H_{39}O_2$ . In Wasser und Alkohol unlöslich (HAUSKNECHT, *A.* 143, 44). —  $Mg(C_{22}H_{39}O_2)_2 + 3H_2O$ . Krystalle (aus kochendem Alkohol) (HA.). —  $Ba(C_{22}H_{39}O_2)_2$ . Niederschlag, in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich (HA.).

Methylester der Behenolsäure  $C_{23}H_{42}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C : C \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Behenolsäure und Methylalkohol durch HCl (HOLT, *B.* 25, 964). — Nadeln. *F.*: 22°.

Äthylester  $C_{27}H_{44}O_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C : C \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Behenolsäurechlorid und Äthylalkohol (HAASE, STUTZER, *B.* 36, 3602). — Nadeln. *F.*: 15–16°.

$\alpha$ -Behenolat des Glycerins  $C_{25}H_{46}O_4 = C_{21}H_{39} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin und behenolsaurem Natrium bei 160° (QUENSELL, *B.* 42, 2445). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 50,5°. Jodzahl: Qu., *B.* 42, 2451.

$\alpha, \beta$ -Dibehenolat des Glycerins  $C_{47}H_{84}O_5 = C_{21}H_{39} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{21}H_{39}) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Glycerin- $\beta$ -dibromhydrin und behenolsaurem Natrium bei 180° (QUENSELL, *B.* 42, 2445). Aus Glycerin und Behenolsäure bei 190° unter einem Druck von 10 mm (Qu.). — Blättchen (aus absolutem Alkohol). *F.*: 43°. Jodzahl: Qu., *B.* 42, 2451.

$\alpha, \alpha'$ -Dibehenolat des Glycerins  $C_{47}H_{84}O_5 = C_{21}H_{39} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{21}H_{39}$ . *B.* Aus Glycerin- $\alpha$ -dichlorhydrin und behenolsaurem Natrium bei 180° (QUENSELL, *B.* 42, 2445). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 42°. Jodzahl: Qu., *B.* 42, 2451.

Tribehenolat des Glycerins  $C_{69}H_{122}O_6 = C_{21}H_{39} \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_{21}H_{39}) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_{21}H_{39}$ . *B.* Aus behenolsaurem Natrium und Trichlorhydrin bei 240° im Rohr in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (QUENSELL, *B.* 42, 2446). Aus Glycerin und Behenolsäure bei 205–210° unter einem Druck von 1 mm (Qu.). — Blättchen (aus absolutem Alkohol). *F.*: 41°. Unlöslich in kaltem absolutem Alkohol. Jodzahl: Qu., *B.* 42, 2451.

Behenolsäurechlorid  $C_{22}H_{39}OCl = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C : C \cdot [CH_2]_{11} \cdot COCl$ . *B.* Aus Behenolsäure und Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung (HAASE, STUTZER, *B.* 36, 3602). — Nadeln. *F.*: 29–30°. Nicht unzersezt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Petroläther. Zersetzt sich beim Lösen.

Behenolsäureamid  $C_{22}H_{41}ON = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C : C \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Behenolsäurechlorid und Ammoniak (HAASE, STUTZER, *B.* 36, 3602). — Sich fettig anfühlende Schuppen. *F.*: 90°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Essigester, Ligroin, sehr wenig löslich in Petroläther.

#### 4. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-6} O_2$ .

1. 2-Methyl-hexen-(2)-in-(4)-säure-(6)  $C_7H_{12}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot C : C \cdot CO_2H$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des 2-Methyl-penten-(2)-ins-(4)  $(CH_3)_2C : CH \cdot C : C \cdot CNa$  durch  $CO_2$  (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 136, 554; *Bl.* [3] 29, 662; M., D. R. P. 158252; *C.* 1905 I, 783). —  $Kp_{24}$ : 160–164°;  $Kp_{760}$ : 157° bis 159°.  $D_4^{20}$ : 0,9906. — Liefert bei der Einw. siedender alkoholischer Kalilauge (1 Mol. Säure auf 3 Mol. KOH) 2-Methyl-octen-(2)-on-(6)-säure-(8) (M., D., *C. r.* 136, 754).

#### 2. Carbonsäuren $C_9H_{12}O_2$ .

1. 2-Methyl-octen-(2)-in-(6)-säure-(8)  $C_9H_{16}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CNa$  und  $CO_2$  (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 136, 554; *Bl.* [3] 29, 662; M., D. R. P. 158252; *C.* 1905 I, 783). —  $Kp_{24}$ : 160–164°;  $Kp_{760}$ : 157° bis 159°.  $D_4^{20}$ : 0,9906. — Liefert bei der Einw. siedender alkoholischer Kalilauge (1 Mol. Säure auf 3 Mol. KOH) 2-Methyl-octen-(2)-on-(6)-säure-(8) (M., D., *C. r.* 136, 754).

Methylester  $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $(CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C : C \cdot CNa$  und Chlorameisensäuremethylester (MOUREU, DELANGE, *C. r.* 136, 554).

Durch Kochen der Säure mit Methylalkohol (M., D., *Bl.* [3] 29, 662). —  $K_{p22}$ : 114—125° (M., D.);  $K_{p30-35}$ : 115—125° (M., D. R. P. 158252; *C.* 1905 I, 783).

Äthylester  $C_{11}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C:C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $K_{p16-18}$ : 125—135° (MOUREU, D. R. P. 158252; *C.* 1905 I, 783).

2. 2-Methyl-octen-(4)-in-(6)-säure-(8)  $C_8H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C:C \cdot CO_2H$ .  $K_{p18-20}$ : 157—159° (MOUREU, D. R. P. 158252; *C.* 1905 I, 783).

Methylester  $C_{10}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C:C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  $K_{p21-23}$ : 121—125° (MOUREU, D. R. P. 158252; *C.* 1905 I, 783).

### 3. 2,6-Dimethyl-decatrien-(2,6,8)-säure-(10), Citrylidenessigsäure

$C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . *B.* Der Äthylester bildet sich beim Erhitzen von Citral mit Malonsäuremonoäthylester und Pyridin auf 95° bis 100° (VERLEY, *Bl.* [3] 21, 416; D. R. P. 153575; *C.* 1904 II, 677). Er entsteht ferner in geringer Menge durch Einw. von Jodessigsäureäthylester auf Citral in Gegenwart von Zinkpulver und darauffolgende Zersetzung der Reaktionsmasse mit 20%iger Schwefelsäure, neben einem Lacton  $C_{14}H_{20}O_3$ ; man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge (TÉTRY, *Bl.* [3] 27, 601). — Bewegliches Öl;  $K_{p18}$ : 175° (T.). — Gibt mit einem Gemisch von konz. Phosphorsäure und Schwefelsäure Cyclocitrylidenessigsäure (V., D. R. P. 153575; *C.* 1904 II, 677). — Kupfersalz. Krystallinisch (T.).

Methylester  $C_{12}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Citral, Malonsäuremonomethylester und Pyridin bei 100° (VERLEY, D. R. P. 153575; *C.* 1904 II, 677). —  $K_{p16}$ : 133°. — Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid entsteht ein Additionsprodukt, das mit Wasser Citryliden-tert.-butylalkohol  $(CH_3)_3C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$  (Bd. I, S. 464) liefert (V., D. R. P. 160834; *C.* 1905 II, 176).

Äthylester  $C_{14}H_{22}O_2 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Siehe bei Citrylidenessigsäure. — Pseudojononartig riechendes Öl.  $K_{p24}$ : 160—162° (VERLEY, *Bl.* [3] 21, 417;  $K_{p9}$ : 129° (TÉTRY, *Bl.* [3] 27, 602). — Bei der Einw. von Natrium auf die alkoholische Lösung entsteht 2,6-Dimethyl-decadien-(2,6)-ol-(10) (BOUVEAULT, BLANC, D. R. P. 164294; *C.* 1905 II, 1701).

Nitril, Citrylidenacetonitril  $C_{12}H_{17}N = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:CH \cdot CN$ . *B.* 100 g Citral, 65 g Cyanessigsäure und 52 g Pyridin werden auf 100—105° erhitzt (VERLEY, *Bl.* [3] 21, 413). — Pseudojononähnlich riechendes Öl.  $K_{p25}$ : 152—155°. Polymerisiert sich bei der Destillation.

### 4. Octadecatrien-(3,6,9)-säuren-(18), Linolensäuren $C_{18}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ .

a) *Natürliche Linolensäure, α-Linolensäure*  $C_{18}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. ERDMANN, BEDFORD, RASPE, *B.* 42, 1343. — *V.* An Glycerin gebunden im Hanföle (HAZURA, *M.* 8, 268), im Leinöle (HAZURA, FRIEDREICH, *M.* 8, 158; ERDMANN, BEDFORD, *B.* 42, 1328; vgl. FOKIN, *Z. El. Ch.* 12, 759), im Nußöle, Mohnöle, Baumwollsamöle (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 204). — *B.* Beim Kochen von 9.10.12.13.15.16-Hexabrom-octadecansäure (Hexabrom-stearinsäure, α-Linolensäure-hexabromid) mit geraspelttem Zink und Alkohol, neben β-Linolensäure (ERDMANN, BEDFORD, *B.* 42, 1330; vgl. HAZURA, *M.* 8, 267). — Flüssig. — Liefert mit Brom 9.10.12.13.15.16-Hexabrom-octadecansäure (α-Linolensäure-hexabromid) (E., B., *B.* 42, 1333). Liefert bei der Oxydation mit Permanganat die bei 203° schmelzende Hexaoxystearinsäure (Linolensäure) (Syst. No. 265) (HAZURA, FRIEDREICH, *M.* 8, 160).

b) *Stereoisomeres der natürlichen Linolensäure, β-Linolensäure* (nicht in reinem Zustande dargestellt)  $C_{18}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. ERDMANN, BEDFORD, RASPE, *B.* 42, 1345. — *B.* Beim Kochen von 9.10.12.13.15.16-Hexabrom-octadecansäure (Hexabromstearinsäure, α-Linolensäurehexabromid) mit geraspelttem Zink und Alkohol, neben α-Linolensäure (ERDMANN, BEDFORD, *B.* 42, 1333). — Nicht in reinem Zustande dargestellt. — Liefert mit Brom ein flüssiges Tetrabromid.

Äthylester-ozonid-peroxyd  $C_{30}H_{48}O_{12} = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man behandelt das

Ozonidperoxyd des Linolensäureäthylesters (Gemisch von α- und β-Ester s. S. 500) mit kaltem Wasser, wobei nur das Ozonidperoxyd des α-Linolensäureäthylesters zerstört wird (E., B.,

R., B. 42, 1339). — Dickes Öl (aus Essigester durch Ligroin). — Wird durch Wasser auf dem Wasserbade in Azelainaldehydsäureäthylester, Azelainsäuremonoäthylester, Propionaldehyd, Malonsäure und Malonaldehydsäure (bezw. Acetaldehyd und  $CO_2$ ) gespalten.

c) **Künstliche Linolensäure, Linolensäure aus dem Hexabromid der natürlichen Linolensäure, Linolensäure aus  $\alpha$ -Linolensäure-hexabromid** (Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Linolensäure)  $C_{18}H_{30}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von 9.10.12.13.15.16-Hexabromooctadecansäure ( $\alpha$ -Linolensäure-hexabromid) mit geraspelttem Zink und Alkohol (ERDMANN, BEDFORD, B. 42, 1330; vgl. HAZURA, M. 8, 267). Aus dem Methylester durch alkoholische Natronlauge in der Kälte (ROLLETT, H. 62, 424). — Fast farbloses Öl von schwachem, nicht unangenehmem Geruch.  $Kp_{17}$ :  $230-232^\circ$  (R.);  $Kp_{0,001-0,002}$ :  $157-158^\circ$  (75 mm Steighöhe) (E., B.).  $D_4^{20}$ : 0,9141 (R.). — Bei der Oxydation mit Permanganat entstehen Linolensäure und Isolinolensäure (R., H. 62, 430). Gibt mit Ozon in Hexahydrotoluol ein normales Ozonid  $C_{18}H_{30}O_{11}$ , in Chloroform das Linolensäureozonidperoxyd  $C_{18}H_{30}O_{12}$  (E., B., RASPE, B. 42, 1334). Liefert mit Brom in Eisessig neben dem festen  $\alpha$ -Linolensäurehexabromid ein flüssiges Tetrabromid der  $\beta$ -Linolensäure (E., B., B. 42, 1333; vgl. R., H. 62, 424).

Linolensäure-ozonid  $C_{18}H_{30}O_{11} =$   
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \overset{O_3}{CH \cdot CH} \cdot CH_2 \cdot \overset{O_3}{CH \cdot CH} \cdot CH_2 \cdot \overset{O_3}{CH \cdot CH} \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . B. Aus Linolensäure in Hexahydrotoluol durch Ozon (ERDMANN, BEDFORD, RASPE, B. 42, 1335). — Dickflüssiges Öl von stechendem Geruch. — Verpufft bei schwachem Erhitzen. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Aldehyden und Wasserstoffsuperoxyd.

Linolensäure-ozonid-peroxyd  $C_{18}H_{30}O_{12} =$   
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \overset{O_3}{CH \cdot CH} \cdot CH_2 \cdot \overset{O_3}{CH \cdot CH} \cdot CH_2 \cdot \overset{O_3}{CH \cdot CH} \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . B. Aus Linolensäure in Chloroform durch Ozon (ERDMANN, BEDFORD, RASPE, B. 42, 1335). — Gummiartig. — Gibt beim Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade Azelainsäure und Azelainaldehydsäure.

**Methylester der künstlichen Linolensäure**  $C_{18}H_{32}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Linolensäure-hexabromid beim Erhitzen mit granuliertem Zink und methylalkoholischer Salzsäure (ROLLETT, H. 62, 423). —  $Kp_{14}$ :  $207^\circ$ .

**Äthylester**  $C_{20}H_{34}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Äthylester des  $\alpha$ -Linolensäure-hexabromids durch geraspelttes Zink in siedendem Alkohol oder aus künstlicher Linolensäure durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure (ERDMANN, BEDFORD, B. 42, 1331). — Öl.  $Kp_{0,001}$ :  $132-133^\circ$  (75 mm Steighöhe).  $D_4^{20}$ : 0,8919.  $n_D^{20}$ : 1,46753. — Gibt mit Ozon in Chloroformlösung das Ozonidperoxyd des Linolensäureäthylesters (E., B., RASPE, B. 42, 1335). Liefert mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel bei  $170-200^\circ$  Stearinsäureäthylester (E., B., B. 42, 1332; E., D. R. P. 211669; C. 1909 II, 667). Gibt mit Brom neben dem festen Hexabromstearinsäureester eine bromärmere ölige Verbindung (E., B., B. 42, 1333).

**Äthylester-ozonid-peroxyd**  $C_{20}H_{34}O_{12} =$   
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \overset{O_3}{CH \cdot CH} \cdot CH_2 \cdot \overset{O_3}{CH \cdot CH} \cdot CH_2 \cdot \overset{O_3}{CH \cdot CH} \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Linolensäure-äthylester durch Ozon in Chloroformlösung (ERDMANN, BEDFORD, RASPE, B. 42, 1335). — Zähflüssig. Gibt beim Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade Azelainsäure, den Monoäthylester der Azelainsäure und Azelainaldehydsäureäthylester. Liefert beim Schütteln mit kaltem Wasser das gegen kaltes Wasser beständige Ozonidperoxyd des  $\beta$ -Linolensäure-äthylesters und die Zersetzungsprodukte des Ozonidperoxyds des  $\alpha$ -Linolensäureesters (Propionaldehyd, Malonaldehydsäure, Malonsäure und Azelainsäure).

## 5. Monocarbonsäuren $C_n H_{2n-8} O_2$ .

1. **4-Methylsäure-heptadiin-(1.6),  $\alpha, \zeta$ -Heptadiin- $\delta$ -carbonsäure** („Pseudo-m-toluylsäure“)  $C_8H_8O_2 = CH:C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C:CH$ . B. Man erwärmt 20 g Bis-bromallyl-malonsäurediäthylester  $(CH_2:CBBr \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  mit 25 g KOH in Methylalkohol 3 Stunden auf dem Wasserbade (W. H. PERKIN jun., SIMONSEN, Soc. 91, 842). Aus Bis-bromallyl-acetessigester  $(CH_2:CBBr \cdot CH_2)_2C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mittels alkoholischer Kalilauge (GARDNER, P., Soc. 91, 854). — Prismen (aus Petroläther). F:  $47^\circ$

(P., S.). Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in organischen Lösungsmitteln (P., S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante: P., S. — Durch Kochen mit Wasser oder Einw. von Bromwasserstoffsäure oder Phosphorpentachlorid erfolgt Umlagerung in m-Toluylsäure (P., S.). Die Lösung des Natriumsalzes entfärbt Permanganat (P., S.). Gibt ein explosives, anomal zusammengesetztes Silbersalz (P., S.). Ammoniakalische Kupferchloridlösung gibt einen gelben Niederschlag der Kupferverbindung (P., S.).

Äthylester  $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3$ . B. Man gibt 20 g der Säure zu einem kalten Gemisch von 100 ccm Alkohol und 10 ccm Schwefelsäure und läßt 10 Tage stehen (W. H. PERKIN jun., SIMONSEN, *Soc.* 91, 844). — Öl.  $Kp_{20}$ : 113°.  $D_{20}^{25}$ : 1,0052;  $D_{15}^{15}$ : 1,0009;  $D_{20}^{20}$ : 0,9971;  $n_D^{15.3}$ : 1,45795;  $n_D^{15.3}$ : 1,46806;  $n_D^{15.3}$ : 1,47397 (W. H. PERKIN sen., *Soc.* 91, 844). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BALY, *Soc.* 91, 846. Magnetisches Drehungsvermögen: P. sen., *Soc.* 91, 844.

2. Isansäure  $C_{14}H_{20}O_2 = C_{13}H_{19} \cdot CO_2H$ . V. An Glycerin gebunden im Öl der I'Sano-Nüsse (Kongo) (HÉBERT, *Bl.* [3] 15, 942). — Blätter (aus Äther). F: 42°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, Äther und Ligroin. Rötet sich rasch an der Luft infolge von Oxydation. —  $AgC_{14}H_{19}O_2$ . Amorphes Pulver. —  $Ba(C_{14}H_{19}O_2)_2$ . Mikroskopische Krystalle (aus heißem Chloroform). Unbeständig.

## B. Dicarbonsäuren.

### 1. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$ .

Über die Darstellung von mono- und dialkylierten Malonsäuren aus Natrium-malonsäureester s.: CONRAD, *A.* 204, 127; MICHAEL, *J. pr.* [2] 72, 537. Übersicht über die Methoden zur Gewinnung alkylierter Bernsteinsäuren: BONE, SPRANKLING, *Soc.* 75, 839. Elektrolytische Synthese von Dicarbonsäuren mit 2(n-1) C-Atomen aus Dicarbonsäuren mit n C-Atomen durch Elektrolyse der Alkalisalze von Estersäuren, z. B.  $2 C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2K = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2CO_2 + 2K$ , s. CRUM, BROWN, WALKER, *A.* 261, 110; 274, 41.

Schmelzpunkts-Regelmäßigkeiten: BAEYER, *B.* 10, 1286; HENRY, *C. r.* 100, 60; NÖRDLINGER, *B.* 23, 2359; MASSOL, *Bl.* [3] 21, 578; BLACH, *Ph. Ch.* 50, 45. Vgl. dazu NELSON, FALK, *C.* 1909 II, 1690. — Über die Flüchtigkeit von Bernsteinsäure- und Glutarsäure-Homologen (infolge von Anhydrid-Bildung) mit Wasserdampf s. AUWERS, SCHLOSSER, *A.* 292, 159. — Über Löslichkeit s.: HENRY, *C. r.* 99, 1157; LAMOURBOUX, *C. r.* 128, 998; MASSOL, LAMOURBOUX, *C. r.* 128, 1000. — Verbrennungswärme: STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 113. — Neutralisationswärme: MASSOL, *Bl.* [3] 17, 747. — Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 31, 335; BERTHELOT, *A. ch.* [6] 23, 45; BISCHOFF, WALDEN, *B.* 23, 1950; WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 448; WALKER, *Soc.* 61, 700; SMITH, *Ph. Ch.* 25, 144, 193; WEGSCHEIDER, *M.* 23, 303, 599; VOERMAN, *R.* 23, 277; CHANDLER, *Am. Soc.* 30, 694. Affinitäts-Bestimmungen mit Hilfe von Indicatoren: SALM, *Ph. Ch.* 63, 95. Acidimetrischer Wert der homologen Malonsäuren im Vergleich mit den entsprechenden normalen Dicarbonsäuren: MASSOL, *C. r.* 130, 338.

Die normalen Dicarbonsäuren von der Bernsteinsäure an aufwärts sind gegen Kaliumpermanganat und Schwefelsäure äußerst beständig (PERDREIX, *Bl.* [3] 23, 655). Vergleichende Untersuchung über das Verhalten der Malonsäure-Homologen gegen konz. Salpetersäure: FRANCHIMONT, *R.* 4, 393.

Zur Identifizierung der aliphatischen 1.4- und 1.5-Dicarbonsäuren  $HO_2C \cdot X \cdot CO_2H$  sind ihre aromatisch substituierten Amidsäuren  $HO_2C \cdot X \cdot CO \cdot NH \cdot R$  sehr geeignet, welche aus den Anhydriden durch Vermischen der Benzol-Lösung mit dem betreffenden aromatischen Amin entstehen und beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Imide  $X \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot R$  übergehen (AUWERS, *A.* 285, 221; 292, 173 ff.; 298, 151; 309, 316).

Über Esterifizierungsgeschwindigkeit s.: MENSCHUTKIN, *B.* 14, 2630; PETERSEN, *Ph. Ch.* 16, 405. Schmelzpunkte von Dialkylestern: v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 228. Spezifische Wärme von Dialkylestern: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 380. Magnetisches Drehungsvermögen von Dialkylestern: PERKIN, *J. pr.* [2] 32, 554, 619; *Soc.* 53, 561.

Die 1.4- und 1.5-Dicarbonsäuren (Säuren der Bernsteinsäure- und der Glutarsäure-Reihe) gehen leicht in innere Anhydride über, die ein fünf- bzw. sechsgliedriges heterocyclisches

System enthalten:  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array}$  O; solche Anhydride sind ihrer Struktur

gemäß (vgl. dazu Leitsätze in Bd. I, S. 2) in Abteilung III als Dioxo-Derivate der Stammkerne:

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  bzw.  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  O eingeordnet; s. Syst. No. 2475. Ebenso findet man die

inneren Imide in Abteilung III, z. B.  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array}$  NH als Dioxo-Derivat von  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  NH;

s. Syst. No. 3201.

Physiologische und toxische Wirkung von normalen Dinitrilen: HEYMANS, MASOIN, C. 1897 I, 1240.

## 1. Äthandisäure, Oxalsäure $C_2 H_2 O_4 = HO_2 C \cdot CO_2 H$ .

*Geschichtliches.* Das Vorkommen von Oxalsäure in Form ihres sauren Kaliumsalzes im Sauerklee (*Oxalis acetosella*) und im Sauerampfer (*Rumex acetosa*) wurde schon am Anfang des 17. Jahrhunderts beobachtet. Gegen Ende des 18. Jahrhunderts beschäftigten sich SAVARY und dann WIEGLEB näher mit der sogenannten „Kleesäure“ bzw. ihrem sauren Kaliumsalz, dem „Sauerkleesalz“; etwa gleichzeitig erhielten SCHEELE und BERGMAN durch Einw. von Salpetersäure auf Zucker, Gummi etc. eine „Zuckersäure“ benannte Säure, deren Identität mit der „Kleesäure“ 1784 von SCHEELE dargetan wurde. SCHEELE zeigte dann auch, daß das in der Rhabarberwurzel schon früher aufgefunden Kalksalz ein Salz der Oxalsäure ist und wies dasselbe in vielen Pflanzen nach (vgl. KOPP, Geschichte der Chemie, 4. Teil [Braunschweig 1847], S. 353 ff.).

### Vorkommen der Oxalsäure.

Oxalsäure findet sich (besonders in Form von Salzen) vielfach in der Natur. — Im Mineralreich kommt das Calciumoxalat als Whewellit (vgl. SCHMID, A. 97, 240), das Ferrooxalat in Braunkohlenlagern als Humboldtite oder Oxalite (MARIANO DE RIVERO, A. ch. [2] 18, 207, 210; RAMMELSBERG, Ann. d. Physik 46, 283) vor.

Im Pflanzenreich ist Oxalsäure sehr verbreitet. Das früher behauptete Vorkommen freier Oxalsäure (in *Boletus sulfureus*, in den männlichen Kätzchen von *Juglans regia*, in den Haaren von *Cicer arietinum*) ist nach CZAPEK (Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 421) nicht sicher nachgewiesen. Meist tritt sie in Form von Salzen auf: Die Alkalisalze finden sich im Zellsafte vieler Pflanzen gelöst, so Natriumoxalat in *Salicornia*- und *Salsola*-Arten, saures Kaliumoxalat unter anderem vor allem in *Rumex*- und *Oxalis*-Arten. Magnesiumoxalat kommt in den Blättern einiger Gramineen vor. Die in Pflanzen so weit verbreiteten kristallinen Ausscheidungen bestehen meist aus Calciumoxalat, das sich in Blättern, Wurzeln, Rinden, in Zellmembranen, sowie im Inneren von Zellen abgelagert findet; es kommt vor bei Thallophyten, Algen, allgemein bei Pilzen, in großen Massen bei manchen Flechten, anscheinend nicht bei Laub- und Lebermoosen, aber bei Farnen, fast überall bei höheren Pflanzen; vor allem in Laubblättern, in der Rhabarberwurzel, ferner z. B. in den Samenschalen von *Papaver*, von Leguminosen, bei Kakteen, im Embryo von *Convolvulaceen* (vgl. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 418 ff., 971; s. ferner: ANDRÉ, C. r. 140, 1709; TUNMANN, P. C. H. 47, 1069; SOLEREDER, Ar. 245, 409; HENDRICK, C. 1907 I, 746; ALBAHARY, C. r. 145, 132; DOBY, C. 1909 I, 88, 1999; STOKLASA, ERNEST, C. 1909 I, 197; POYNTER, DUFFIN, Chem. N. 99, 99).

Auch im Tierreich kommt Oxalsäure vor. So als Ammoniumoxalat im Guano (TANNER, J. 1875, 519), als Calciumoxalat in Harnsedimenten und in Blasen- und Nierensteinen (Maulbeersteine) (WOLLASTON; PROUT; vgl. C. SCHMIDT, A. 61, 300). Sie ist ein normaler Bestandteil des menschlichen Harns (AUTENRIETH, BARTH, H. 35, 335); durch den Harn können pro Tag bis zu 20 mg Oxalsäure ausgeschieden werden; größere Mengen erscheinen in pathologischen Fällen („Oxalurie“) (vgl. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1114, 1118). Über den Einfluß der Nahrung auf die Menge der Ausscheidung vgl. z. B.: SALKOWSKI, C. 1900 II, 131; STRADOMSKY, C. 1901 I, 961; ferner bei ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1118. Oxalsäure tritt auch auf in Rindergalle, Kalbsleber, Rinderleber (12 mg in 1 kg; viel weniger in Hundeleber), im Fleischextrakt (SALKOWSKI, C. 1900 II, 131; H. 29, 448), in Milz, Thymusdrüse (CIPOLINA, C. 1901 II, 496). Weiteres über das Vorkommen von Oxalsäure im tierischen Organismus s. bei ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1114.

*Bildungen der Oxalsäure.*

**Bildung aus Kohlenstoff und aus  $C_1$ -Verbindungen.** Durch Einw. von Chromsäure auf Kohlenstoff erhielt BERTHELOT (*Bl.* [2] 14, 116) etwas Oxalsäure. Alkalioxalate entstehen beim Erhitzen von in Sand vertheiltem Natrium oder von 2%igem Kaliumamalgam im Kohlendioxyd-Strome auf 360° (KOLBE, DRECHSEL, *A.* 148, 140). Alkalioxalate bilden sich im Gemisch mit Alkaliformiaten bei der Einw. von trockenem Kohlendioxyd auf zuvor auf 80° erhitztes Kaliumhydrid (MOISSAN, *C. r.* 140, 1209; *A. ch.* [8] 6, 301). Über das Auftreten von Kaliumoxalat neben krokonsaurem Kalium bei der Verarbeitung des aus Kohlenoxyd und Kalium entstehenden Produktes vgl.: GMELIN, *Ann. d. Physik* 7, 525; LIEBIG, *A.* 11, 182. Bei raschem Erhitzen von Natriumformiat unter Luftabschluß auf über 400° entsteht sehr viel Oxalat (DUMAS, STAS, *A. ch.* [2] 73, 123; *A.* 35, 138; PÉLIGOT, *A. ch.* [2] 73, 220; ERLÉNMEYER, GÜTSCHOW, *C.* 1868, 420; MERZ, WEITH, *B.* 13, 720; 15, 1509) (s. auch S. 504, technische Darstellung). Bildung von Oxalsäure läßt sich auch bei der Einw. von Salpetersäure auf Ameisensäure nachweisen, wenn man die Reaktion beim Beginn der Entwicklung brauner Dämpfe durch Eingießen von kaltem Wasser unterbricht, ehe weitere Oxydation zu  $CO_2$  und  $H_2O$  erfolgt (BALLO, *B.* 17, 9).

**Bildung aus  $C_2$ -Verbindungen.** Oxalat wird in geringer Menge neben Formiat und anderen Produkten beim Erhitzen von Natriumäthylat und höheren Natriumalkoholaten im Luft- oder Sauerstoffstrom gebildet (v. HEMMELMAYR, *M.* 12, 155; NEF, *A.* 318, 178; vgl. DENIS, *Am.* 38, 570). Oxalsäure entsteht durch Verseifung ihres Nitrils (Cyan NC-CN), und zwar als Ammoniumsalz beim Einleiten von Cyan in wäbr. Ammoniak (WÖHLER, *Ann. d. Physik* 3, 177) und beim Stehen einer wäbr. Cyanlösung am Licht (PELOUZE, RICHARDSON, *A.* 26, 64), als Amid bei Behandlung von Cyan mit wäbr. Acetaldehydlösung (LIEBIG, *A.* 113, 246), mit konz. Salzsäure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 1, 66) oder mit 3%igem Wasserstoff-superoxyd in Gegenwart eines Tropfens Kalilauge (RADZISZEWSKI, *B.* 18, 355), als Diäthylester beim Einleiten von Cyan in mit HCl gesättigten absoluten Alkohol (VOLHARD, *A.* 158, 118). Oxalsäure (bzw. Oxalat) bildet sich aus Hexachloräthan mit alkoholischem Kali im geschlossenen Rohr bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 89), sowie mit festem Kali (8 Mol.) bei 210–220° (GEUTHER, *A.* 111, 174). Aus Äthylen durch Kaliumpermanganat in kalter wäbr. oder alkalischer Lösung (BERTHELOT, *Bl.* [2] 7, 126; *A. ch.* [4] 15, 346; O. ZEIDLER, F. ZEIDLER, *A.* 197, 246), sowie durch konz. oder rauchende Salpetersäure (AKESTORIDES, *J. pr.* [2] 15, 64). Aus Acetylen durch Permanganat in alkalischer Lösung (BERTHELOT, *Bl.* [2] 7, 124; *A. ch.* [4] 15, 343; BASCHIERI, *G.* 31 II, 462). Aus Äthylalkohol durch  $KMnO_4$  in heißer alkalischer Lösung (CHAPMAN, SMITH, *Soc.* 20, 301). Aus Glykol durch Salpetersäure, durch Erhitzen mit festem Kali auf 250° (WURTZ, *C. r.* 44, 1308; *A. ch.* [3] 55, 415, 417), sowie durch Silberoxyd und Wasser bei 110° (NEF, *A.* 357, 292). Aus Essigsäure durch  $KMnO_4$  in heißer alkalischer Lösung (BERTHELOT, *Bl.* [2] 8, 392; *A. ch.* [4] 15, 368; LOSSEN, *A.* 148, 175; MARGULIES, *M.* 15, 275).

**Bildung aus höheren  $C$ -Verbindungen.** Bei der Oxydation vieler komplizierterer organischer Körper erhält man Oxalsäure. So entsteht sie häufig bei Einw. von Salpetersäure auf organische Verbindungen, besonders auf die Kohlenhydrate. Die Oxydation des Rohrzuckers mit Salpetersäure zu Oxalsäure (THOMPSON, *J.* 1847/48, 498) verläuft nach einem geringen Zusatz von Vanadinpentoxyd viel energischer und glatter und ergibt höhere Ausbeuten (NAUMANN, MOESER, LINDENBAUM, *J. pr.* [2] 75, 146; D. R. P. 183022; *C.* 1907 I, 1606). Auch die Oxydation von Stärke, Dextrin, Gummi oder mit Schwefelsäure behandelter Cellulose (vgl. BLONDEAU, *C. r.* 59, 964; LIFSCHÜTZ, *B.* 24, 1191) durch Salpetersäure wird durch Gegenwart von Vanadinverbindungen beschleunigt (NAUMANN, MOESER, LINDENBAUM, D. R. P. 208999; *C.* 1909 I, 1785). Über die Bildung von Oxalsäure bei der Oxydation von Leimstoffen durch Salpetersäure vgl. SSADIKOW, *Ж.* 41, 641; *C.* 1909 II, 1126; *Bio. Z.* 21, 35. Durch Kaliumpermanganat werden Propylen (BERTHELOT, *Bl.* [2] 7, 127; *A. ch.* [4] 15, 348; O. ZEIDLER, F. ZEIDLER, *A.* 197, 249), Isobutylen (O. Z., F. Z.), Allylen (BERTHELOT, *Bl.* [2] 7, 126; *A. ch.* [4] 15, 347), Aceton (v. COCHENHAUSEN, *J. pr.* [2] 58, 454), die meisten Fettsäuren (BERTHELOT, *Bl.* [2] 8, 392; *A. ch.* [4] 15, 369; MARGULIES, *M.* 15, 275), sowie viele andere aliphatische Verbindungen und die Kohlenhydrate (vgl. DONATH, DITZ, *J. pr.* [2] 60, 568, 574; s. auch DROSTE, D. R. P. 199583; *C.* 1908 II, 357) zu Oxalsäure oxydiert. Auch durch Schmelzen mit Alkalien werden viele Substanzen in Oxalsäure übergeführt, z. B. Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure, Schleimsäure, Zucker, Stärke, Gummi, Sägespäne (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [2] 41, 398) (s. u. technische Darstellung); daneben entsteht Essigsäure (CROSS, BEVAN, *B.* 26 Ref., 594). Über die Bildung von Oxalsäure beim Schmelzen von Leimstoffen mit Kali vgl. SSADIKOW, *Ж.* 41, 646; *C.* 1909 II, 1126; *Bio. Z.* 21, 40.

**Bildung durch niedere Organismen.** Oxalsäure entsteht unter der Wirkung mancher Bakterien aus organischen Verbindungen, vor allem aus Traubenzucker, ferner aus

vielen anderen Kohlenhydraten, aus Alkohol, Glykol, Glycerin, Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure etc. (ZOFF, *C.* 1900 I, 731; BANNING, *C.* 1902 I, 1070, 1244, 1281). Auch verschiedene Pilze erzeugen aus organischen Verbindungen Oxalsäure, so aus Kohlenhydraten, Alkoholen, organischen Säuren usw. (s. z. B. DUCLAUX, *J.* 1889, 2245; ZOFF, *J.* 1889, 2262; WEHMER, *A.* 269, 384; *C.* 1897 I, 768; HEINZE, *C.* 1905 I, 752; CHARPENTIER, *C. r.* 141, 368); Ammoniumoxalat entsteht aus vielen Aminosäuren durch Vergärung mit *Aspergillus niger* (EMMERLING, *C.* 1903 I, 1152). Ferneres über die Bildung von Oxalsäure durch niedere Organismen s. bei CZAPEK, *Biochemie der Pflanzen*, Bd. II [Jena 1905], S. 422 ff. und bei ABDERHALDEN, *Biochemisches Handlexikon*, Bd. I [Berlin 1911], S. 1117.

### *Technische Darstellung der Oxalsäure.*

1. Darstellung durch Alkalischmelze von Sägemehl (DALE [1856], vgl. in ROSCOE-SCHORLEMMERS Ausführlichem Lehrbuch der Chemie, Bd. III [Braunschweig 1884], S. 720 und in MUSPRATT'S Encyclopädischem Handbuch der technischen Chemie, Bd. VI [Braunschweig 1898], S. 1386; POSSOZ, *C. r.* 47, 207, 648). Man erhitzt gleiche Teile Sägespäne, Atzkali und Ätznatron (42° Bé starke Lauge) in dünner Schicht unter Umrühren auf 240–250°, laugt die Schmelze mit siedendem Wasser aus und verdampft die wäbr. Lösung bis zum spez. Gew. 1,35 (38° Bé); das beim Erkalten auskristallisierende Natriumoxalat wird in siedendem Wasser gelöst, mit Kalkmilch gekocht, der Niederschlag des Calciumoxalats einige Male mit Wasser ausgekocht und durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt; die Oxalsäurelösung wird abfiltriert, bis zum spez. Gew. 1,116 eingedampft, stehen gelassen, wobei gelöster Gips sich ausscheidet, filtriert und dann bis zum spez. Gew. 1,261 konzentriert, worauf beim Erkalten die Oxalsäure auskristallisiert, die dann noch einige Male umkristallisiert wird (THORN, *J. pr.* [2] 8, 182, 188, 192). Man trägt in hochkonzentrierte, auf ca. 240° erhitzte Kalilösung Sägemehl ein (auf 300 Tle. Kali ca. 100 Tle. Sägemehl) und erhitzt dann in dünner Schicht unter Rühren an der Luft auf ca. 300°, indem man zur Zerstörung vorhandener komplizierter organischer Kaliumverbindungen nachträglich noch weitere Mengen Kali zufügt; man löst die Schmelze in heißem Wasser, läßt aus der filtrierten, 40° Bé starken, erkalteten Lösung Kaliumoxalat kristallisieren, behandelt dieses in wäbr. Lösung mit Kalkmilch, filtriert, spaltet das abgeschiedene Calciumoxalat mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert vom Gips ab, konzentriert die Oxalsäurelösung im Vakuum, läßt kristallisieren und kristallisiert die erhaltene Oxalsäure noch einmal um (HERZOG, *Chemische Technologie der organischen Verbindungen* [Heidelberg 1912], S. 539). Beim Schmelzen von Sägemehl mit Alkali soll nach CAPITAINE & v. HERTLING (*D. R. P.* 84230; *Frdl.* 4, 23) zur Mäßigung der Reaktion ein Zusatz von schweren Kohlenwasserstoffen gegeben werden. ZACHER (*D. R. P.* 103856; *C.* 1899 II, 925) empfiehlt die Alkalischmelze zunächst unter Luftabschluß im Vakuum bei höchstens 180° vorzunehmen und erst später Luft und höhere Temperatur einwirken zu lassen.

2. Darstellung durch Erhitzen von Formiat. Man erhitzt Natriumformiat mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht Soda auf 360° (GOLDSCHMIDT, *D. R. P.* 111078; *C.* 1900 II, 549), mit schon gebildetem Oxalat (Elektrochem. Werke, *D. R. P.* 144150; *C.* 1908 II, 777), mit etwa 1% Alkali auf 290–360° (KÖFF & Co., *D. R. P.* 161512; *C.* 1905 II, 367). Man erhitzt das Formiat im luftverdünnten Raum auf 280° (Elektrochem. Werke, *D. R. P.* 204895; *C.* 1909 I, 326). Die Verarbeitung auf freie Oxalsäure erfolgt ähnlich wie bei Darstellung 1.

### *Reinigung der Oxalsäure.*

Der Oxalsäure haftet sehr hartnäckig Alkali an, welches bei ihrer Verwendung in der quantitativen Analyse (vgl. S. 510) störend wirkt. Folgende Verfahren zur Entfernung des Alkalis werden u. a. empfohlen: Man kristallisiert die zu reinigende Oxalsäure unter Rühren aus siedender (10–15%iger) Salzsäure um; die Kristalle werden abgesogen, so lange mit kleinen Mengen Wasser gewaschen, bis fast alle Salzsäure entfernt ist, und aus Wasser umkristallisiert (STOLBA, *J.* 1874, 571). Man digeriert 1 Tl. käuflicher Oxalsäure mit 5 Tln. Wasser bei 38°, läßt 6 Stunden in der Kälte stehen, filtriert, dampft das Filtrat auf  $\frac{1}{2}$  ein und läßt unter Umrühren kristallisieren; die ausgeschiedene Säure wird gewaschen und zweimal aus siedendem Wasser umkristallisiert (SIEBOLD, *J.* 1876, 519). Man löst 50 g Oxalsäure in 120 g absolutem Alkohol, läßt erkalten und absetzen, schüttelt das Filtrat mit 2 bis 3 Tropfen Schwefelsäure (1 : 2), läßt über Nacht stehen, filtriert, dunstet aus dem Filtrat den Alkohol ab, löst den Rückstand in 200–300 ccm Wasser, läßt die Lösung einige Stunden stehen, filtriert und läßt nach Einengen der Flüssigkeit kristallisieren (SCHMATOLLA, *C.* 1901 I, 864; vgl. HABEDANOK, *Fr. II*, 282). Man löst rohe Oxalsäure in Äther durch Extraktion im Soxhlet-Apparat und kristallisiert die daraus erhaltenen Kristalle darauf einmal aus Wasser um (RISCHELMANN, *C.* 1897 I, 539). — Über Herstellung einer kristallwasserhaltigen Säure von genau richtigem Wassergehalt vgl. LESCOEUR, *A. ch.* [6] 11, 432; 19, 58. — Reine,

wasserfreie Oxalsäure (vgl. ERDMANN, *J. pr.* [1] 75, 213) erhält man durch Sublimation der verwitterten Säure (STOLBA, *Fr.* 8, 63; HAMPE, *Ch. Z.* 7, 73, 106; vgl. auch MUSPRATTS *Encyclopädisches Handbuch der technischen Chemie*, Bd. VI [Braunschweig 1898], S. 1376, 1392; s. auch LEFELDT, *C.* 1904 I, 834). — Ferneres s. bei VANINO, SEITTER, *Fr.* 41, 156; vgl. auch PETER, *Bl.* [2] 38, 406.

*Physikalische Eigenschaften der Oxalsäure*  
(auch Allgemeines über Salzbildung).

Oxalsäure krystallisiert aus Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser monoklin prismatisch (DE LA PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] 4, 453; RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* 93, 25; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* 3, 137). Sie verliert das Krystallwasser bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen über Schwefelsäure (ERDMANN, *J. pr.* [1] 75, 213); über die Wasserabgabe vgl. auch LESCOEUR, *A. ch.* [6] 11, 431; 19, 56. Wasserfreie Oxalsäure wird in rhombischen Oktaedern erhalten beim Behandeln der wasserhaltigen oder der entwässerten Säure mit warmer konz. Schwefelsäure (REICHARDT, *J.* 1864, 371; LESCOEUR, *A. ch.* [6] 19, 58) [auf 1 Tl. Oxalsäure 12 Tle. konz. Schwefelsäure (VILLIERS, *Bl.* [2] 33, 415)]; mit einer mehr als 70%igen Schwefelsäure (W. W. FISCHER, *B.* 27 Ref., 80); mit Salpetersäure (D: 1,5) (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 374; LESCOEUR, *A. ch.* [6] 19, 59; W. W. FISCHER); durch Lösen der entwässerten Säure in 2½ Tln. heißem Eisessig (PETER, *Bl.* [2] 38, 406). Durch Sublimation der am besten bei 60° im Vakuum entwässerten Säure bei 100° im Vakuum erhält man die wasserfreie Oxalsäure in Form von Nadeln (VILLIERS; W. W. FISCHER), die durch freiwillige Sublimation im geschlossenen Gefäß in Krystalle übergehen, die den aus Lösungen zu erhaltenden gleichen (W. W. FISCHER). Die wasserfreie Säure nimmt sehr leicht (schon an der Luft) wieder Wasser auf (REICHARDT; VILLIERS; LESCOEUR, *A. ch.* [6] 11, 431; 19, 56). Sie eignet sich in manchen Fällen als wasserentziehendes Mittel; z. B. bei der Herstellung möglichst wasserfreier Ameisensäure aus wasserhaltiger Ameisensäure (LORIN, *Bl.* [2] 5, 10); bei der Überführung von Alkoholen in ungesättigte Kohlenwasserstoffe (vgl. CAHOURS, DEMARÇAY, *C. r.* 86, 993, 995; *Bl.* [2] 29, 488, 490; KAHLBAUM, D. R. P. 66 866; *Frdl.* 3, 980; SAIZEW jr., *J. pr.* [2] 57, 39; ZELINSKY, ZELIKOW, *B.* 34, 3250; ZELIKOW, *JK.* 34, 721; *C.* 1903 I, 162); bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Dimethylanilin zu Leukomalachitgrün, von Phthalsäureanhydrid mit Resorcin zu Fluorescein (ANSCHÜTZ, *B.* 17, 1078).

Oxalsäure schmilzt wasserhaltig bei 101,5° (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1901; vgl. GAY-LUSSAC, *A.* 1, 20; TURNER, *A.* 1, 24; *Ann. d. Physik* 24, 166), wasserfrei bei 189,5° (BAMBERGER, ALTHAUSSE), bei 186–187° (Zers.) (STAUB, SCHMIDT, *B.* 17, 1742 Ann.), bei 184,3° (HESS, *Ann. d. Physik* [N. F.] 35, 419). Die wasserfreie Säure beginnt bereits einige Grade unter 100° zu sublimieren (SIEGFRIED, *J. pr.* [2] 31, 543); sie sublimiert stark von 125° an (HESS, *Ann. d. Physik* [N. F.] 35, 419), am besten bei 157° (vgl. MUSPRATTS *Encyclopädisches Handbuch der technischen Chemie*, Bd. VI [Braunschweig 1898], S. 1376), bei 165° (TURNER, *A.* 1, 23; *Ann. d. Physik* 24, 166); bei stärkerem Erhitzen tritt daneben Zersetzung ein (s. S. 506). Über Sublimation von Oxalsäure bei mehrjährigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur vgl. FARADAY, *Ann. d. Physik* 19, 549. Zur Sublimation vgl. auch W. W. FISCHER, *B.* 27 Ref., 80. — Für wasserhaltige Oxalsäure ist D: 1,531 (RÜDORFF, *B.* 12, 251), 1,63 (BÖDEKER, HUSEMANN, *J.* 1860, 17), 1,680 (SCHRÖDER, *B.* 10, 851); D<sup>17</sup>: 1,653 (CLARKE, *B.* 12, 1399); D<sup>17</sup>: 1,6145 (DEWAR, *Chem. N.* 91, 218); D<sup>–188</sup>: 1,7024 (DEWAR); für sublimierte Oxalsäure ist D: 2,0 (BÖDEKER, HUSEMANN, *J.* 1860, 17).

100 Tle. Wasser lösen an Oxalsäure (berechnet auf wasserfreie Säure):

(1. ALLUARD, *C. r.* 59, 503; 133, 292; 2. MICZYŃSKI, *M.* 7, 258; 3. KOPPEL, CAHN, *Z. a. Ch.* 60, 110.)

	1.	2.	3.		1.	2.	3.
Bei 0°	3,6 Tle.	3,46 Tle.	3,52 Tle.	Bei 50°	32,1 Tle.	31,53 Tle.	31,46 Tle.
„ 10°	5,3 „	5,55 „	6,08 „	„ 60°	44,5 „	45,55 „	44,32 „
„ 20°	10,2 „	8,78 „	9,52 „	„ 70°	63,5 „	63,82 „	61,09 „
„ 30°	15,9 „	13,77 „	14,23 „	„ 80°	97,8 „		84,69 „
„ 40°	22,8 „	21,15 „	21,52 „	„ 90°	120,0 „		120,24 „

Allgemein: 100 Tle. Wasser lösen bei t° (zwischen 0,5° und 70°) 3,543 + 0,1759016 · (t – 0,5) + 0,002721258 · (t – 0,5)<sup>2</sup> + 0,031039899 · (t – 0,5)<sup>3</sup> Tle. wasserfreier Oxalsäure (MICZYŃSKI). 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 0°: 3,3, bei 15°: 7,0, bei 20°: 8,6, bei 35°: 15,4, bei 50°: 25,4 und bei 65°: 37,1 g wasserfreie Oxalsäure (LAMOUROUX, *C. r.* 128, 999). Zur Löslichkeit in Wasser vgl. auch: NICHOLS, *Chem. N.* 22, 245; *J.* 1870, 645; WIRTH, *Z. a. Ch.* 58, 219. Wärmetönung beim Lösen in Wasser für ein Mol. wasserhaltige Oxalsäure: –8,588 Cal., für ein Mol. wasserfreie Oxalsäure: –2,256 Cal. (THOMSEN, *B.* 6, 713; *Thermo-*

chem. Unters. 2, 293). Siedepunkte der wäßr. Lösungen verschiedener Konzentration: GERLACH, *Fr.* 26, 465. Dichten der wäßr. Lösungen bei 17,5°:

(1. FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 301; 2. GERLACH, *Fr.* 27, 305.)

Gehalt an $C_2H_2O_4 + 2H_2O$	Spez. Gew.		Gehalt an $C_2H_2O_4 + 2H_2O$	Spez. Gew.	
	1	2		1	2
2%	1,0064	1,007	10%	1,0271	1,035
4%	1,0128	1,014	12%	1,0309	1,042
6%	1,0182	1,021	12,6%	1,0320	—
8%	1,0226	1,028	13%	—	1,045

Gefrierpunkt wäßr. Oxalsäure-Lösungen bei Gegenwart von Neutralsalzen: FEDOROW, *Ж.* 35, 643; *C.* 1903 II, 1240. Lichtbrechung der wäßr. Lösung von Oxalsäure: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 342. Absorptionsspektrum: SPRING, *R.* 16, 1. — 100 Tle. Alkohol von 90 Volumprozenten lösen bei 15° 14,70 Tle., 100 Tle. absol. Alkohol 23,73 Tle. Oxalsäure (BOURGOIN, *Bl.* [2] 29, 243, 247). — 100 Tle. reiner Äther lösen bei 15° 1,266 Tle. Oxalsäure (BURGOIN); 100 Tle. absoluter Äther lösen 1,47 Tle. wasserhaltige und 23,59 Tle. wasserfreie Oxalsäure (BÖDTKER, *Ph. Ch.* 22, 511). Verteilung von Oxalsäure zwischen Wasser und Äther: BERTHELOT, JUNGLEISCH, *C. r.* 69, 341; *J.* 1869, 47; vgl. FEDOROW, *Ж.* 35, 639; *C.* 1903 II, 1240. Verteilung zwischen Wasser und Amylalkohol: HERZ, FISCHER, *B.* 37, 4748. — Kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 61, 270, 295; 65, 52.

Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 61,1 Cal., bei konstantem Druck: 60,2 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 204; vgl.: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 5, 305; THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 2, 292; LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 141; JAHN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 37, 442). Spezifische Wärme: HESS, *Ann. d. Physik* [N. F.] 35, 425.

Die Oxalsäure ist eine kräftige Säure, deren Lösung stark sauer reagiert. Zerlegt daher schon in der Kälte die Salze schwächerer Säuren und partiell die der stärkeren, sofern dabei ein minder lösliches Oxalat entstehen kann. — Sie zersetzt die Alkalisalze von Mineralsäuren in wäßr. Lösung (z. B. NaCl, KCl,  $NH_4Cl$ ,  $KNO_3$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ) unter Abscheidung eines schwer löslichen sauren Alkalioxalates (FREHSE, *C.* 1904 II, 1259). Beim Erhitzen von trockenem Natriumchlorid mit kristallisierter Oxalsäure entweicht alle Salzsäure (WOOD, *Gm.* 1, 827; KOBELL, *J. pr.* [1] 14, 380). Sie zerlegt in wäßr. Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Eisen- und Mangansulfid, aber nicht Zink-, Kobalt- und Cadmiumsulfid (SLATER, *J.* 1856, 445). — Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 281. Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit: JONES, WEST, *Am.* 34, 416. Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  bei 25°:  $3,8 \times 10^{-2}$  (CHANDLER, *Am. Soc.* 30, 698). Versuche zur Bestimmung der Konstante der zweiten Dissoziationsstufe: NOYES, *Ph. Ch.* 11, 498; SCHÄFER, ABEGG, *Z. a. Ch.* 45, 316; CHANDLER, *Am. Soc.* 30, 713. Dissoziationswärme der zweiten Stufe: LUNDÉN, *Ahrensche Sammlung chem.-techn. Vorträge*, Bd. XIV [Stuttgart 1909], S. 77. Leitfähigkeit und Ionisation beim Titrieren mit Natronlauge: THIEL, RÖMER, *Ph. Ch.* 63, 725. Veränderung der Leitfähigkeit durch Ammoniumsalze: FEDOROW, *Ж.* 35, 651; *C.* 1903 II, 1241; durch Molybdänsäure: GROSSMANN, *B.* 36, 1610. Leitfähigkeit in Pyridinlösung: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* 61, 229. Leitfähigkeit und Ionisation einiger Oxalate: SCHÄFER, ABEGG, *Z. a. Ch.* 45, 293; s. a. bei den einzelnen Salzen. Geschwindigkeit der Absorption von Ammoniak durch feste Oxalsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 48, 309. Salzbildung mit organischen Basen: ANSELMINO, *C.* 1904 I, 505. Grad der Farbveränderung von Methylorange als Maß der Dissoziationskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* 57, 163. Geschwindigkeit der Inversion von Rohrzucker durch Oxalsäure: QUARTAROLI, *C.* 1905 I, 1609. — Die Oxalsäure besitzt eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von komplexen Säuren und Doppelsalzen (vgl. SCHÄFER, ABEGG, *Z. a. Ch.* 45, 294).

Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 330.

#### Chemisches Verhalten der Oxalsäure.

##### Veränderungen durch Wärme, Licht, Katalysatoren, wasserentziehende Mittel.

Wasserfreie Oxalsäure liefert bei der totalen Zersetzung durch Erhitzen Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser in äquimolekularen Mengen (LORIN, *C. r.* 82, 750; *Bl.* [2] 25, 518; *B.* 9, 638; vgl.: GAY-LUSSAC, *A. ch.* [2] 46, 218; *A.* 1, 20; TURNER, *A.* 1, 25; *Ann. d. Physik* 24, 166; BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 481). Die Entstehung von Kohlenoxyd und Wasser ist zurückzuführen auf den primären Zerfall von Oxalsäure in Kohlendioxyd und Ameisensäure, die sich weiter in Kohlenoxyd und Wasser zersetzt; unter geeigneten Bedingungen lassen sich in der Tat durch Erhitzen von Oxalsäure mehr als zwei Drittel der theoretisch möglichen Menge Ameisensäure isolieren (LORIN, *Bl.* [2] 5, 11; 37, 107; *C. r.* 93, 1145; vgl.

GAY-LUSSAC; TURNER). Beim Erhitzen mit gefällter, unterhalb Rotglut entwässerter Tonerde findet der Zerfall der Oxalsäure in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  schon bei  $90^\circ$  statt (SENDERENS, *C. r.* 146, 1213; *Bl.* [4] 3, 829). Eine gesättigte wäbr. Lösung von Oxalsäure beginnt von  $66^\circ$  an, unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  sich zu zersetzen (LAMOUROUX, *C. r.* 128, 999). Wird eine konz. wäbr. Oxalsäure-Lösung auf  $100^\circ$  erhitzt, so zeigt ein durch die Lösung geleitetes indifferentes Gas einen Gehalt an Kohlensäure und Ameisensäure (CARLES, *C. r.* 71, 226; *Z.* 1870, 576). — Eine verdünnte wäbr. Oxalsäurelösung, der etwas Uranoxydsalz oder Uranoxyd zugesetzt ist, zersetzt sich nicht im Dunkeln, selbst bei  $100^\circ$ ; im Licht tritt aber schon in der Kälte sofort lebhaftere Zersetzung in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und Ameisensäure ein (NIEPCE DE SAINT-VICTOR, CORVISART, *C. r.* 49, 370; A. 113, 114; SEEKAMP, A. 122, 113; FAY, *Am.* 18, 274, 276; BACON, *C.* 1907 II, 1054; vgl. EBELMEN, A. 43, 294). Weiteres über Einw. von Licht s. auch unten bei verschiedenen Oxydationsprozessen. — Oxalsäure wird von starker Schwefelsäure zersetzt unter Bildung gleicher Volumina  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  (DÖBEREINER, A. ch. [2] 18, 83; GAY-LUSSAC; TURNER). Die Zersetzung durch 100%ige Schwefelsäure beginnt bereits bei Zimmertemperatur und wird schon durch Spuren von Wasser stark verzögert; über den Einfluß wechselnder Wassermengen und Temperaturen auf diese Reaktion vgl.: BREDIG, FRÄNKEL, B. 39, 1759; BREDIG, LICHTY, *Z. El. Ch.* 12, 459; LICHTY, *Journ. of Physical Chem.* 11, 226; *C.* 1907 II, 293. Erhitzen von wasserfreier Oxalsäure mit konz. Ameisensäure bewirkt bei  $105^\circ$  die Bildung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ , wobei jedoch ein Überschuß an  $\text{CO}$  entsteht, da auch die Ameisensäure in  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zerfällt (LORIN, *C. r.* 82, 751; *Bl.* [2] 25, 518; B. 9, 638). Um die Zersetzung der Oxalsäure bei der Bildung von Ameisensäure (und  $\text{CO}_2$ ) (s. o.) festzuhalten, erhitzt man vorteilhaft Oxalsäure in Gegenwart von Glycerin auf ca.  $100^\circ$ , wobei intermediär Glycerinester entstehen (BERTHELOT, A. ch. [3] 41, 295; 46, 482; *C. r.* 42, 447; A. 22, 303; 98, 139; LORIN, *C. r.* 61, 382; 93, 1143; 100, 282; *Bl.* [2] 5, 8; 20, 242; 24, 22; 37, 104; A. ch. [4] 29, 370; 30, 447; vgl. VAN ROMBURGH, *C. r.* 93, 847). [Bei höherer Temperatur wirken aber die gebildete Ameisensäure und das Glycerin aufeinander ein unter Bildung von  $\text{CO}_2$  und Allylalkohol (TOLLENS, HENNINGER, *Bl.* [2] 11, 394; A. 156, 135)]. Ähnlich wie Glycerin begünstigen andere mehratomige Alkohole die Bildung von Ameisensäure (BERTHELOT, A. ch. [3] 46, 483; LORIN, *Bl.* [2] 14, 367; 20, 241; 24, 437; A. ch. [4] 29, 367; 30, 451).

#### Veränderungen durch Elektrizität.

Zersetzung durch elektrische Schwingungen: v. HEMPTINNE, *Ph. Ch.* 25, 298. — Bei der Elektrolyse einer wäbr. oder verdünnt-schwefelsauren Lösung der Oxalsäure sowie der Lösungen ihrer Salze entsteht an der Anode  $\text{CO}_2$  (BOURGOIN, A. ch. [4] 14, 196; BUNGE, B. 9, 78; RENARD, A. ch. [5] 17, 327; J. 1879, 482; JAHN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 37, 435; ÖTTEL, *Z. El. Ch.* 1, 90; PETERSEN, *C.* 1897 II, 519; *Ph. Ch.* 33, 698; ÅKERBERG, *Z. a. Ch.* 31, 163; SALZER, *Z. El. Ch.* 8, 897; MUMM, *Ph. Ch.* 59, 497). Elektrolyse durch Wechselstrom: BROCHET, PETIT, *C. r.* 140, 444; A. ch. [8] 5, 340; *Z. El. Ch.* 11, 452.

#### Oxydation.

In verdünnten wäbr. Lösungen ist die Oxalsäure nicht unbegrenzt haltbar, sondern wird allmählich am Licht durch den Luftsauerstoff zu Kohlensäure oxydiert (WITTSTEIN, *Fr.* 1, 496; THORPE, *Soc.* 20, 199; BIZIO, *Z.* 1870, 52; G. 13, 381; DOWNES, BLUNT, *Chem. N.* 36, 279; *Proceedings of the Royal Soc.* 28, 204; 29, 219; DE VRIES, *R.* 3, 365; J. 1884, 1073; DUCLAUX, *C. r.* 103, 1011; WEHMER, *C.* 1891 II, 665; RICHARDSON, *Soc.* 65, 450; J. VALLOT, G. VALLOT, *C. r.* 125, 857; JORISSEN, *C.* 1898 II, 1085; *Z. Ang.* 12, 523; vgl. GIGLI, *C.* 1893 I, 11); dabei sind es die blauen Lichtstrahlen, die wirksam sind (DE VRIES, *R.* 3, 367; J. 1884, 1073; vgl. RICHARDSON, *Soc.* 65, 453). Bei dieser Reaktion tritt (in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff) Wasserstoffsperoxyd auf (RICHARDSON; vgl. NEF, A. 298, 297 Anm.). Im Dunkeln kann bei sehr verdünnten (höchstens 1%igen) Oxalsäurelösungen unter Pilzvegetation (s. auch bei physiologischem Verhalten, S. 510) Zersetzung eintreten, während in konzentrierteren Lösungen die Zerstörungsfähigkeit der Pilze erlischt (WEHMER, *C.* 1891 II, 665; GIGLI, *C.* 1893 I, 11; JORISSEN, *C.* 1898 II, 1085; *Z. Ang.* 12, 523; vgl. NEUBAUER, *Fr.* 9, 392; H. WERNER, *Ar.* 202, 523; BLASS, *Ar.* 203, 310; HARTLEY, *Chem. N.* 37, 9; FLEURY, *C.* 1883, 547). Die Einw. der Pilze wird auch verhindert durch Erhitzen der Lösung auf  $60-70^\circ$  (NEUBAUER), durch Zufügen von Schwefelsäure (50 cem konz. Schwefelsäure auf 10 g Oxalsäure in 1 Liter) (RIEGLER, *Fr.* 35, 522; JORISSEN, *C.* 1898 II, 1085; *Z. Ang.* 12, 523), Borsäure (FRICKE, *Ch. Z.* 21, 243; vgl. dagegen *Ch. Z.* 21, 1898 II, 1085; JORISSEN, *C.* 1898 II, 1085; *Z. Ang.* 12, 524), Thymol (GERLAND, *C.* 1891 I, 470), ätherischem Senföl (in diesem Fall wird die Lösung aber unbrauchbar zum Titrieren von Kaliumpermanganat) (JORISSEN, REICHER, *Ph. Ch.* 31, 153). Die Zersetzung wäbr. Oxalsäurelösungen durch Luft und Licht wird katalytisch beschleunigt durch den Zusatz von verschiedenen Substanzen: so von Silberschwamm, Platinschwamm, besonders aber Palladiumpulver (dieses wirkt auch im Dunkeln) (SULC, *Ph. Ch.* 28, 719), Mangansulfat (auch im Dunkeln) (JORISSEN, *C.* 1898 II, 1085; *Z. Ang.* 12, 524; JORISSEN, REICHER, *Ph. Ch.* 31, 149; *C.* 1904 I,

359), Ferrosulfat (JORISSEN, REICHER, *Ph. Ch.* 31, 149; 1904 I, 359), Ferrichlorid, Ferrihydroxyd (s. auch unten, S. 509, Oxydation mit Ferrichlorid) (DE VRIES, *R.* 3, 368; *J.* 1864, 1073), von Chromsulfat und von verschiedenen anderen Salzen (JORISSEN, REICHER, *Ph. Ch.* 31, 149; *C.* 1904 I, 359) (über die rasche Zersetzung, der wäbr. Oxalsäurelösungen im Licht bei Gegenwart von Uranoxydsalzen unterliegen, s. S. 507 bei Veränderungen durch Licht usw.), von Schwefelsäure sowie Borsäure (JORISSEN, *Z. Ang.* 12, 524; vgl. auch *Ch. Z.* 21, Repert. 308); sie wird auch gesteigert durch größere Verdünnung (JORISSEN, REICHER, *Ph. Ch.* 31, 157) und durch den Einfluß von Wärme (J. VALLOT, G. VALLOT, *C. r.* 125, 858; vgl. JORISSEN, REICHER, *Ph. Ch.* 31, 161).

Beim Erhitzen von festem oxalsaurem Salz mit Alkali entsteht unter Wasserstoffentwicklung Carbonat (DUMAS, STAS, *A. ch.* [2] 73, 123; *A.* 35, 138; PÉLIGOT, *A. ch.* [2] 73, 220; ERLÉNMEYER, GÜTSCHOW, *C.* 1868, 421).

Oxalsäure wird durch Ozon in alkalischer Lösung nur langsam in Carbonat übergeführt (GORUP-BESANEZ, *A.* 125, 216). Wird in wäbr. Lösung durch Platinmohr, der mit Sauerstoff beladen ist, zu Kohlensäure oxydiert (DÖBEREINER, *A.* 14, 14). Eine Lösung von freier Oxalsäure wird durch Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert (M. TRAUBE, *B.* 26, 1478; vgl. dazu RICHARDSON, *Soc.* 65, 467; JORISSEN, REICHER, *C.* 1904 I, 81); dagegen erfährt neutrales Kaliumoxalat durch Wasserstoffsuperoxyd weder beim Kochen (M. TRAUBE) noch in Gegenwart von Platinschwartz oder Katalase (LOEVENHART, KASTLE, *Am.* 29, 436) eine Oxydation.

Über die Einw. von Chlor auf Oxalsäure vgl. DÖBEREINER in *Gm.* 1, 823; HALLWACHS, *A.* 95, 120. Durch Einw. von Brom auf eine Lösung von Alkalioxalat, die etwas überschüssiges Alkali enthält, bei 40–50° entsteht Kohlensäure (CAHOURS, *A. ch.* [3] 19, 486; *J. pr.* [1] 41, 61). Brom wirkt auch auf freie Oxalsäure, langsam bei Zimmertemperatur, schneller bei höherer Temperatur, unter Bildung von Kohlensäure ein (RICHARDS, STOLL, *Ph. Ch.* 41, 544), wobei der entstehende Bromwasserstoff bei fortschreitender Reaktion die Umsetzung stark verzögert (ROLOFF, *Ph. Ch.* 13, 346; RICHARDS, STOLL); Licht beschleunigt die Oxydation von Oxalsäure durch Brom (ROLOFF, *Ph. Ch.* 13, 356, BENRATH, *Ph. Ch.* 74, 122). Über die Zersetzung von Oxalsäure durch Chlorate, Bromate, Jodate s.: GUYARD, *Bl.* [2] 31, 299; DÉBOURDEAUX, *C. r.* 138, 147; DAS, *Chem. N.* 99, 302. Bei der Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure entstehen Kohlensäure und Jod (vgl. DAVY in *Gm.* 1, 823; MILLON, *A. ch.* [3] 13, 31); die Oxydation wird durch Wärme, Belichtung (MILLON), Zufügen von Platinschwamm, Holzkohle (MILLON; LEMOINE, *C. r.* 144, 358) beschleunigt, durch Spuren von Blausäure gehindert (MILLON).

Oxalsäure ist relativ beständig gegen Salpetersäure (vgl. aber SSADIKOW, *Bio. Z.* 21, 39), wird jedoch bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf 160–180° vollständig zu Kohlensäure oxydiert (ERLÉNMEYER, SIGEL, BELLI, *A.* 180, 221). Über Oxydation von Oxalsäure durch Salpetersäure und Schwefelsäure in Gegenwart von Mangansulfat vgl. DÉBOURDEAUX, *C. r.* 136, 1669. Zersetzung der Oxalsäure durch Kochen mit Königswasser: LONGI, *G.* 11, 506; vgl. VILLIERS, *C. r.* 124, 1350. Eine Mischung gleicher Volume gesättigter Oxalsäurelösung, 25%iger Salzsäure und 25%iger Salpetersäure gibt beim Erwärmen für sich keine Gasentwicklung, nach Zusatz einer Spur Mangansalzlösung aber regelmäßige Entwicklung von Kohlendioxyd und Stickstoff (VILLIERS, *C. r.* 124, 1349).

Oxalsäure wird durch eine Lösung von Natrium- oder Ammonium-perosulfat in verdünnter Schwefelsäure in Gegenwart einer geringen Menge eines Silbersalzes, durch das aus dieser Mischung gebildete Silberperoxyd, rasch quantitativ zu Kohlensäure oxydiert (KEMPF, *B.* 38, 3964). — Oxalsäure reduziert wäbr. Lösungen von Goldchlorid, langsam im Dunkeln, schneller im Licht (PELLETIER, vgl. *Gm.* 1, 825). — Wird Oxalsäure in wäbr. Lösung mit Quecksilberchlorid dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird  $HgCl_2$  zu  $HgCl$  reduziert, während aus der Oxalsäure  $CO_2$  entsteht (EDER, *Sitzungsberichte d. K. Akad. d. Wissensch. Wien* 80, 637; *B.* 13, 166; OECHSNER DE CONTINCK, DAUTRY, *C.* 1908 I, 2014) (vgl. auch bei Quecksilberoxalat, S. 516).

Beim Zusammenreiben von 4 Tln. wasserfreier Oxalsäure mit 21 Tln. trockenem Bleisuperoxyd kommt die Masse ins Glühen (WINKELBLECH, *A.* 13, 167; BÖTTIGER, *J. pr.* [1] 8, 478).

Über die Oxydation von Oxalsäure durch Chromsäure vgl. z. B.: VOHL, *A.* 63, 398; E. A. WERNER, *Soc.* 51, 383; 388; 53, 404, 602; PRUD'HOMME, *Bl.* [3] 29, 313; JORISSEN, REICHER, *C.* 1904 I, 81, 82; FAKTOR, *C.* 1905 I, 1224; JABLOZYŃSKI, *Z. a. Ch.* 60, 38. Die Oxydation wird durch Zusatz von Mangansulfat beschleunigt (KESSLER, *Ann. d. Physik* 119, 228; HARCOURT, *C.* 1865, 959).

Oxalsäure, mit Braunstein (vgl. BERTHIER, *A. ch.* [2] 51, 87; WINKELBLECH, *A.* 13, 167) und verdünnter Schwefelsäure behandelt, geht völlig in Kohlensäure über:  $C_2H_2O_4 + MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$ . [Man verwendet diese Reaktion zur Analyse des Braunsteins, s. S. 511, und zur Bestimmung der Oxalsäure, s. S. 511 (DÖBEREINER,

*Schweiggers Journ.* 16, 109 und in *Gm.* 1, 825; FRESSENIUS, WILL in FRESSENIUS, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., Bd. II [Braunschweig 1877—1887], S. 380.) Während Oxalsäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung selbst beim Kochen nicht angegriffen wird (PÉAN DE SAINT-GILLES, *A. ch.* [3] 55, 387; HOOGWERFF, VAN DORP, *B.* 11, 1206; BENEDIKT, ZSIGMONDY, *Ch. Z.* 9, 976; vgl. BERTHELOT, *Bl.* [2] 8, 392; *A. Spl.* 6, 184), findet die vollständige Oxydation zu  $\text{CO}_2$  durch  $\text{KMnO}_4$  glatt statt in Gegenwart von Schwefelsäure (vgl. HEMPEL, *J.* 1858, 627) nach der Gleichung  $5\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ; man verwendet diese quantitativ verlaufende Umsetzung sowohl zur Titerstellung von Kaliumpermanganat wie zur Bestimmung von Oxalsäure. Über die Oxydation von Oxalsäure durch  $\text{KMnO}_4$  in Gegenwart von Salzsäure vgl.: ZIMMERMANN, *A.* 213, 312; GOOCH, PETERS, *Z. a. Ch.* 21, 185; BAXTER, ZANETTI, *Am.* 33, 500. Über die Oxydation von Oxalsäure durch  $\text{KMnO}_4$  bei Abwesenheit von Mineralsäure vgl.: FLEISCHER, *B.* 5, 352; MORAWSKI, STINGL, *J. pr.* [2] 18, 83; JONES, *Soc.* 33, 99; EHRENFELD, *Z. a. Ch.* 33, 117. Die Oxydation von Oxalsäure durch  $\text{KMnO}_4$  und Schwefelsäure wird durch Zusatz von Mangansulfat beschleunigt; darauf ist es auch zurückzuführen, daß die ersten Tropfen  $\text{KMnO}_4$ -Lösung nur langsam durch Oxalsäurelösung entfärbt werden, während später, wenn sich durch die Reaktion etwas Mangansulfat gebildet hat, die Entfärbung momentan erfolgt (KESSLER, *Ann. d. Physik* 119, 227; HARCOURT, *C.* 1865, 959; *Soc.* 20, 464; HARCOURT, ESSON, *Transact. Royal Soc.* 156, 195; v. GEORGIEVICIS, SPRINGER, *C.* 1900 II, 267). Kinetik der Reaktion mit Kaliumpermanganat: HARCOURT, *Soc.* 20, 462; HARCOURT, ESSON; EHRENFELD, *Z. a. Ch.* 33, 117; SCHILOW, *B.* 36, 2735; SKRABAL, *Z. a. Ch.* 42, 1; *Z. El. Ch.* 11, 653; 14, 530). Geschwindigkeit dieser Reaktion bei verschiedenen Temperaturen: REED, *J.* 1875, 14.

Die Oxydation von Oxalsäure durch Ferrichlorid in wäßr. Lösung (unter Bildung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{FeCl}_3$ ) findet statt beim bloßen Belichten durch Sonnenlicht (MARCHAND, *A. ch.* [4] 30, 304; EDER, *M.* 1, 755, 758; JODIN, *A. ch.* [5] 27, 426; LEMOINE, *C. r.* 97, 1208; 112, 936, 992, 1124; 190, 441; *A. ch.* [7] 6, 433; vgl. auch de VRIES, *R.* 3, 367; *J.* 1864, 1074) bzw. Quecksilberlicht (BENRATH, *Ph. Ch.* 74, 117); sowie beim Erwärmen (ziemlich langsam bei  $100^\circ$ , sehr rasch bei  $120^\circ$  im geschlossenen Rohr) (LEMOINE, *Bl.* [2] 46, 289; *C. r.* 116, 981; *A. ch.* [6] 30, 289; vgl. dagegen MARCHAND; BENRATH) (s. auch Ferrioxalat, S. 526).

Über die Einw. von Uranoxydsalzen auf Oxalsäurelösungen s. S. 507.

#### Reduktion.

Oxalsäure liefert bei der Reduktion Glyoxylsäure und weiterhin Glykolsäure: Sie wird durch Natriumamalgam und Wasser (CHURCH, *Soc.* 16, 301; *A.* 130, 49), Magnesium und Wasser (BENEDIKT, *C.* 1909 I, 1645) bei niedriger Temperatur, Zink und Schwefelsäure (bei gemäßigter Einw.) (CHURCH), sowie durch elektrolytische Reduktion im Kathodenraum bei niedriger Temperatur in schwefelsaurer Lösung mit Bleikathoden (KINZLBERGER & Co., D. R. P. 163842; *C.* 1905 II, 1699; vgl. Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 194038; *C.* 1908 I, 1220) oder Quecksilber-Kathoden (KINZLBERGER & Co., D. R. P. 210693; *C.* 1909 II, 79; TAFEL, FRIEDERICH, *B.* 37, 3189; vgl. TAFEL, HAHN, *B.* 40, 3313 Anm.) in Glyoxylsäure übergeführt, während bei der elektrolytischen Reduktion oberhalb  $40^\circ$  in schwefelsaurer Lösung mit Bleikathoden (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 194038; *C.* 1908 I, 1220; vgl. AVERY, DALES, *B.* 32, 2238; KINZLBERGER & Co., D. R. P. 163842; *C.* 1905 II, 1699) oder auch in salzsaurer Lösung (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt, D. R. P. 204787; *C.* 1909 I, 233) im wesentlichen Glykolsäure entsteht. Zur Überführung von Oxalsäure in Glykolsäure vgl. ferner: SCHULZE, *J.* 1862, 284; CHURCH, *Soc.* 16, 302; *A.* 130, 50; CROMMYDIS, *Bl.* [2] 27, 4; BALBIANO, ALESSI, *G.* 12, 191; DE FORCRAND, *Bl.* [2] 39, 310. Über Reduktion von Oxalsäure s. auch CLAUS, *A.* 145, 253. Siehe auch Reduktion des Oxalsäurediäthylesters (S. 536).

#### Verschiedene sonstige Umsetzungen.

Bei der Reaktion von Antimonpentachlorid mit (wasserfreier) Oxalsäure (in Chloroform) bildet sich zunächst durch Addition das Salz  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{SbCl}_5$  (S. 521), das beim Erwärmen in Chloroform unter Entwicklung von Chlorwasserstoff in das Salz  $\text{Cl}_4\text{Sb} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{SbCl}_4$  (S. 521) übergeht (ANSCHÜTZ, EVANS, *A.* 239, 293; ROSENHEIM, STELLMANN, *B.* 34, 3381; ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* 35, 1118). Bei der Einw. von 2 Mol. Phosphorpentachlorid auf 1 Mol. (wasserfreie) Oxalsäure (s. auch Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf Oxalsäurediäthylester, S. 536) entsteht Oxalylchlorid  $\text{ClOC} \cdot \text{COCl}$  (STAUDINGER, *B.* 41, 3559, 3563), während das bei der Einw. von 1 Mol.  $\text{PCl}_5$  auf 1 Mol. Oxalsäure zu erwartende Oxalsäurehalbchlorid  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{COCl}$

bezw. Oxalsäureanhydrid  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$  nicht isoliert werden kann, sondern man statt dessen  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  und daneben  $\text{HCl}$  und  $\text{POCl}_3$  erhält, welch letzteres auf diese Weise bequem dargestellt werden kann:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{PCl}_5 = \text{CO} + \text{CO}_2 + 2\text{HCl} + \text{POCl}_3$  (GERHARDT, *A. ch.* [3] 87, 293; *A.* 87, 87). In ähnlicher Weise zerfällt (wasserhaltige) Oxalsäure bei der Reaktion mit Phosphor-

trichlorid, das dabei in phosphorige Säure übergeht:  $C_2H_2O_4 + PCl_3 + 2H_2O = CO + CO_2 + 3HCl + H_3PO_3$  (HURTZIG, GEUTHER, A. 111, 171). Thionylchlorid wirkt auf freie Oxalsäure nicht ein; doch setzen sich (wasserfreie) Oxalate lebhaft mit Thionylchlorid um nach der Gleichung:  $Me_2C_2O_4 + SOCl_2 = CO + CO_2 + 2MeCl + SO_2$  (MOUREU, Bl. [3] 11, 1066). Analog wie mit  $PCl_3$  bzw.  $SOCl_2$  reagiert (wasserfreie) Oxalsäure bzw. Kaliumoxalat mit organischen Säurechloriden, die dabei in Säureanhydride übergeführt werden:  $C_2H_2O_4 + 2CH_3 \cdot COCl = CO + CO_2 + 2HCl + (CH_3 \cdot CO)_2O$  (GERHARDT, A. ch. [3] 37, 300; A. 87, 73; HEINTZ, J. 1859, 279; ANSCHÜTZ, A. 226, 14), mit Benzalchlorid, das dabei Benzaldehyd liefert:  $C_2H_2O_4 + C_6H_5 \cdot CHCl_2 = CO + CO_2 + 2HCl + C_6H_5 \cdot CHO$  (ANSCHÜTZ) und mit Benzotrichlorid, aus dem Benzoesäureanhydrid entsteht:  $3C_2H_2O_4 + 2C_6H_5 \cdot CCl_3 = 3CO + 3CO_2 + 6HCl + (C_6H_5 \cdot CO)_2O$  (ANSCHÜTZ). Silberoxalat setzt sich mit Methylenjodid um in  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $AgI$  und Polyoxymethylen (BUTLEROW, A. 111, 245), während mit Äthylenjodid nur  $CO_2$ ,  $AgI$  und Äthylen entstehen (GOLOWKINSKY, A. 111, 253). Ebenso wie Äthylenjodid wirken Äthylenbromid und Propylenbromid (KARETNIKOW, Zh. 9, 117; J. 1877, 399). — Beim Erhitzen entwässert Oxalsäure mit primären und sekundären Fettalkoholen entstehen neben den Oxalsäureestern die entsprechenden Ameisensäureester; tertiäre Alkohole werden durch Erhitzen mit Oxalsäure in Alkylen und Wasser gespalten (vgl. über diese letztere Reaktion auch bei den Eigenschaften der wasserfreien Oxalsäure, S. 505) (LÖWIG, J. pr. [1] 83, 130; 84, 13; CAHOUS, DEMARÇAY, C. r. 83, 688; 86, 991; Bl. [2] 29, 486). Über die Einw. mehratomiger Alkohole (Glycerin usw.) auf Oxalsäure s. oben, S. 507. — Oxalsäure vereinigt sich mit sauerstoffhaltigen Verbindungen wie Zimtaldehyd, Cineol (BAEYER, VILIGER, B. 35, 1211), Dimethylpyron (COLLIE, TICKLE, Soc. 75, 713) zu Oxoniumsalzen. — Beim Erhitzen von Oxalsäure mit o-Phenylendiamin auf  $160^\circ$  entsteht o-Phenylenoxamid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH}-CO \\ \text{NH}-CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3591) (HINSBERG, POLLAK, B. 29, 784; HINSBERG, B. 41, 2031; vgl. R. MEYER, SEELIGER, B. 29, 2641).

#### Physiologisches Verhalten der Oxalsäure.

Oxalsäure ist in größeren Gaben giftig. Hierüber sowie über die Frage der Zerstörbarkeit der von außen zugeführten Oxalsäure durch den Organismus vgl.: KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 69 ff., ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1119, 1120. — Freie Oxalsäure und ihre löslichen Salze sind in größeren Mengen Pflanzengifte (vgl. CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 424, 427; STRACKE, C. 1905 II, 1033; Asö, C. 1906 II, 532). Oxalsäure wirkt von einer gewissen Konzentration an hemmend auf die Entwicklung vieler Mikroorganismen (ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1118; vgl. auch PETIT, C. r. 75, 882; WEHMER, C. 1891 II, 665; A. 269, 388 Anm.), während sie denselben unter anderen Bedingungen in manchen Fällen auch als Nährstoff dienen kann (ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1117). Über Zersetzung sehr verdünnter Oxalsäurelösungen durch Pilze s. o., S. 507, bei Oxydation. Über die Vergärung von Calciumoxalat vgl. BÉCHAMP, C. r. 70, 999; SCHMOEGER, B. 12, 755.

#### Verwendung der Oxalsäure.

Oxalsäure findet verschiedentlich Anwendung in der analytischen Chemie. Über Reinigung von Oxalsäure für analytische Zwecke vgl. oben, S. 504. — Man benutzt Oxalsäure (in Form ihres Ammoniumsalzes) zur Fällung von Calcium aus seinen Verbindungen als in Wasser und Essigsäure so gut wie unlöslichen Niederschlag von Calciumoxalat (s. S. 515), sowohl beim Nachweis (vgl. z. B. SCHOORE, C. 1907 I, 757) wie bei der Bestimmung und Trennung des Calciums (vgl. Gmel.-Kraut 2, Abt. 2, 199). Vielfach wird Oxalsäure zur Abscheidung der seltenen Erden, die meist in Säuren schwer lösliche Oxalate bilden, angewandt (R. J. MEYER, HAUSER, Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren in MARGOSCHES, Die chemische Analyse, Bd. XIV–XV [Stuttgart 1912], S. 59, 235). — Oxalsäure spielt eine wichtige Rolle in der Maßanalyse (vgl. CLASSEN, Theorie und Praxis der Maßanalyse [Leipzig 1912], S. 118, 315). Sie dient als Ursubstanz in der Alkalimetrie (als Normalsäure) (MOHR, A. 86, 134) und vor allem bei Oxydationsanalysen zur Einstellung des Kaliumpermanganats:  $5C_2H_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$  (HEMPFEL, J. 1853, 627. Weiteres vgl. bei Oxydation mit Kaliumpermanganat, S. 509). — Da Oxalsäure selbst nur schwierig ganz rein und von konstanter Zusammensetzung erhalten werden kann (vgl. S. 504), da ferner die Haltbarkeit ihrer verdünnten Lösungen nur eine beschränkte ist (vgl. darüber S. 507), sind statt ihrer auch verschiedene ihrer gut charakterisierten Salze als Ursubstanz vorgeschlagen worden: so besonders das Kaliumtetraoxalat ( $K_2C_4O_6 + 2H_2O$ ) sowohl zur Einstellung von Basen wie von Kaliumpermanganat (KRAUT, J. 1856, 741; ULBRICHT, MEISSL, B. 18, 1118 Anm.; P. C. H. 26, 198; Fr. 26, 350; PARSONS, Fr. 32, 451; MEINEKE, Ch. Z. 19, 6; WAGNER, Ch. Z. 25, 900; KÜHLING, Z. Ang. 16, 1030;

*Ch. Z.* 28, 596, 612; s. auch MUSPRATTS Encyclop. Handb. der techn. Chemie [Braunschweig, 1893, 1898], Bd. IV, S. 1664, VI, S. 1392, 1396; vgl. dagegen: BORNTÄGER, *Fr.* 31, 53; WELLS, *Fr.* 32, 452; HINMANN, *Fr.* 33, 456; DUPRÉ jun., v. KUPFFER, *Z. Ang.* 15, 352; LUNGE, *Z. Ang.* 17, 227, 269; *Ch. Z.* 28, 701). Dann hat Wichtigkeit erlangt das Natriumoxalat  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , das zur Einstellung von Kaliumpermanganat, ferner durch seine leichte Überführbarkeit in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auch als Ürtitersubstanz zur Einstellung von Säuren Verwendung findet (SÖRENSEN, *Fr.* 36, 639; 42, 333, 512; SÖRENSEN, ANDERSEN, *Fr.* 44, 156; 45, 217; DUPRÉ jun., v. KUPFFER, *Z. Ang.* 15, 352; LUNGE, *Z. Ang.* 17, 230, 269; 18, 1520; SEBELIEN, *Ch. Z.* 29, 640). Über andere Oxalate, die zur Einstellung von Kaliumpermanganat empfohlen worden sind, vgl.: STÄDELER, *A.* 151, 13 Anm.; VANINO, SEITTER, *Fr.* 41, 161, 169; RÜST, *Fr.* 41, 606; DUPRÉ jun., E. MÜLLER, *Z. Ang.* 15, 1244; GARDNER, NORTH, *C.* 1904 II, 258. — Der  $\text{MnO}_2$ -Gehalt des Braunsteins wird durch Behandlung desselben mit Oxalsäure und Schwefelsäure (s. auch bei Oxydation, S. 508), sowohl gewichtsanalytisch durch Ermittlung der entstandenen Menge  $\text{CO}_2$  (vgl. FRESENIUS, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., Bd. II [Braunschweig 1877–1887], S. 380), wie maßanalytisch durch Zurücktittieren mit  $\text{KMnO}_4$  (vgl. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 4. Aufl., Bd. II, Quantitative Analyse [Leipzig und Wien 1907], S. 481) bestimmt. — Über weitere analytische Verwendung der Oxalsäure vgl. z. B.: DÉBOURDEAUX, *C. r.* 136, 1668; 138, 147; CLARKE, *Chem. N.* 21, 124; HENZ, *Z. a. Ch.* 37, 1; BENEDICT, *Am. Soc.* 26, 696; SAWYER, *Am. Soc.* 26, 1631.

In Gewerbe und Technik findet Oxalsäure mannigfaltige Anwendung; vgl. hierzu MUSPRATTS Encyclop. Handb. der techn. Chemie, Erg.-Bd. III, 2 [Braunschweig 1917], S. 793; BLÜCHERS Auskunftsbuch für die chem. Industrie [Leipzig 1918], S. 950. So dient die Säure z. B. zur Fabrikation mancher Triphenylmethanfarbstoffe (Aurin, Rosolsäure, Diphenylaminblau), zur Herstellung blauer Tinte (Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure), als Hilfsmittel bei der Färberei und beim Zeugdruck, zum Bleichen von Stroh und Wachs, zur Reinigung von Stearin und Glycerin, zur Erzeugung von Celluloid und Kunstseide, in der Gerberei und Lederzurichtung, als Putzmittel für Metalle, zum Tilgen von Rost- und Tintenflecken, als Fällungsmittel der seltenen Erden in der Glühstrumpfindustrie, zur Herstellung von Stärkesirup und Dextrin usw. Von den Salzen werden u. a. verwendet: das neutrale Kaliumsalz in der Photographie zur Bereitung von Entwicklern, das Ammoniumsalz zur Herstellung von Sicherheitsprengstoffen, das Kaliumdi- und tetraoxalat [ $\text{KHC}_2\text{O}_4$  und  $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ] vielfach als Ersatz der freien Säure (HERZOG, Chemische Technologie der organischen Verbindungen [Heidelberg 1912], S. 542). Über Verwendung der wasserfreien Oxalsäure als wasserentziehendes Mittel vgl. S. 505.

#### Nachweis und Bestimmung der Oxalsäure.

Nachweis (vgl. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 7. Aufl., Bd. I, Qualitative Analyse [Leipzig und Wien 1911], S. 339). Oxalsäure entwickelt mit konz. Schwefelsäure ein Gemenge von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  (mit blauer Flamme brennbar). — Calciumchlorid fällt aus Lösungen von Oxalaten in Essigsäure einen Niederschlag von Calciumoxalat, der in Mineralsäuren löslich ist. Beim Erhitzen von Oxalsäure mit äthylschwefelsaurem Kalium nimmt man den Geruch von Oxalsäurediäthylester wahr (CASTELLANA, *R. A. L.* [5] 14 I, 467; *G.* 36 I, 108). Nachweis durch Eisenchlorid: ROSENTHALER, *Ar.* 241, 479.

Bestimmung (vgl. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 4. Aufl., Bd. II, Quantitative Analyse [Leipzig und Wien 1907], S. 321, 464, 479). Man versetzt die neutrale Alkalioxalatlösung mit einigen Tropfen Essigsäure, erhitzt zum Sieden, fällt mit siedender Chlorcalciumlösung, läßt 12 Stunden stehen, wäscht mit heißem Wasser, versetzt das Calciumoxalat naß im Platintiegel und wägt das gebildete Calciumoxyd. — Man erwärmt Oxalsäure mit (carbonatfreiem) Braunstein und verdünnter Schwefelsäure und wägt das entwickelte Kohlendioxyd; auf 1 Mol. Oxalsäure entstehen 2 Mol.  $\text{CO}_2$  (s. auch bei Oxydation, S. 508). — Am besten bestimmt man Oxalsäure durch Tittieren mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bei etwa 70°, wobei 5 Mol. Oxalsäure zu ihrer völligen Oxydation zu  $\text{CO}_2$  2 Mol.  $\text{KMnO}_4$  verbrauchen (vgl. auch bei Oxydation, S. 509). Über Bestimmung von Oxalsäure durch  $\text{KMnO}_4$  bei Gegenwart von  $\text{HCl}$  vgl.: GOOCH, PETERS, *Z. a. Ch.* 21, 185; BAXTER, ZANETTI, *Am.* 33, 500. Über Nachweis und Bestimmung im Harn vgl.: NEUBAUER, VOGEL, Analyse des Harns [Wiesbaden 1898], S. 205, 788; SALKOWSKI, *H.* 29, 437; AUTENRIETH, BARTH, *H.* 35, 327; vgl. indessen: MC LEAN, *H.* 60, 24; ALBAHARY, *C. r.* 136, 1681; DAKIN, *Journal of Biological Chemistry* 3, 71. — Bestimmung der Oxalsäure in Pflanzenteilen, Früchten, Gemüsen: BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* 101, 354; *Fr.* 27, 403; BÜLOW, *C.* 1900 I, 374; ALBAHARY, *C. r.* 136, 1681; 144, 1232.

Über Prüfung auf Reinheit vgl.: MERCK, Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit [Darmstadt 1912], S. 30; Ergänzungsbuch zum Arzneibuch für das Deutsche Reich [Berlin 1916], S. 9.

*Salze der Oxalsäure (Oxalate).*  
(Bearbeitet von Dr. E. DEHN.)

Vorbemerkung: Die Salze sind auf Grund der Elementenliste (Bd. I, S. 33) angeordnet. Salze mit mehreren basischen Bestandteilen findet man bei demjenigen Element, das in jener Liste die späteste Stelle einnimmt; sofern hiervon aus besonderen Gründen abgewichen ist, findet sich an dieser systematisch spätesten Stelle ein Hinweis. Zur Erleichterung der Übersicht ist an mehreren Stellen die Zugehörigkeit von Komplexsalzen bzw. Doppelsalzen zu einem und demselben Typus dadurch hervorgehoben, daß an den Beginn der Reihe das Zeichen ●, an den Schluß das Zeichen ●● gesetzt ist.

Die Zitate, welche sich unmittelbar an die Formel der einzelnen Salze anschließen, weisen auf Literaturstellen hin, welche die Bildung, Darstellung und Zusammensetzung betreffen.

Von den einfachen Oxalaten sind nur diejenigen der Alkalien, des Berylliums und des Eisenoxyds in Wasser erheblich löslich. Die Oxalate der übrigen Metalle werden von Wasser gar nicht oder nur sehr wenig aufgenommen, lösen sich aber (abgesehen von denjenigen der seltenen Erden und des Thoriums) unter Zersetzung in Mineralsäuren.

**NH<sub>4</sub>**  $(NH_4)_2H_3(C_2O_4)_2 + 2H_2O$  (NICHOLS, J. 1870, 645; WIELAND, A. 329, 256; P. T. WALDEN, *Am.* 34, 147). Triklin pinakoidal (DE LA PROVOSTAYE, A. ch. [3] 4, 456; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 142). F: 128° (Zers.) (WIELAND). Löslich in 39,68 Tln. Wasser von 7,8° (NICHOLS). —  $(NH_4)HC_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$  (NICHOLS, J. 1870, 645; P. T. WALDEN, *Am.* 34, 147). Löslich bei 11,5° in 15,97 Tln. Wasser (NICHOLS). —  $(NH_4)HC_2O_4 + H_2O$  (DEHN, HEUSE, *Am. Soc.* 29, 1139). P. T. WALDEN (*Am.* 34, 148) konnte dieses Salz nicht erhalten. Rhombisch bipyramidal (DE LA PROVOSTAYE, A. ch. [3] 4, 455; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 93, 37; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 147). D: 1,556 (SCHIFF, A. 112, 88). Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 371. Entwickelt beim Erhitzen CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCN, Ameisensäure und läßt einen Rückstand von Oxamidsäure (BALARD, A. ch. [3] 4, 93; DEHN, HEUSE). —  $(NH_4)HC_2O_4 + HF$  (WEINLAND, STILLE, C. 1903 II, 826; A. 328, 152). —  $(NH_4)HC_2O_4 + H_2SO_4$  (MABIGNAC, J. 1857, 135). B. Durch Eintragen von neutralem Ammoniumoxalat in konz. Schwefelsäure und nicht allzu langes Kochen. Monoklin prismatisch. Beim Umkrystallisieren aus Wasser schießt zuerst Oxalsäure an. —  $(NH_4)_2C_2O_4 + H_2O$ . Farblose rhombisch-bisphenoidische (DE LA PROVOSTAYE, A. ch. [3] 4, 454; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 93, 28; ANSCHÜTZ, HINTZE, B. 18, 1395) Säulen. Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 52; GERNEZ, C. r. 140, 1339). D: 1,475 (SCHIFF, A. 112, 88), 1,501 (SOHRÖDER, J. 1879, 34). Löslich in 23,69 Tln. Wasser bei 15° (NICHOLS, J. 1870, 645). Bei 0° lösen 100 Tle. Wasser 2,215 Tle. Salz (ENGEL, *Bl.* [2] 45, 315). Ammoniumsalze (HEINTZ, J. 1862, 276) und Oxalsäure (ENGEL) vermindern die Löslichkeit. Unlöslich in flüssigem Ammoniak (FRANKLIN, KRAUS, *Am.* 20, 824). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 193,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 266). Zersetzung an der Luft, durch Wasser und durch Sonnenlicht: GILLOT, C. 1901 I, 166; Krystallwasserabgabe: DUPRÉ, C. 1905 II, 885. Dampfspannung bei 25°: LÖWENSTEIN, Z. a. Ch. 63, 124. Zerfällt beim Erhitzen in CO, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, HCN und Oxamid (DUMAS, A. ch. [2] 44, 130; DEHN, HEUSE, *Am. Soc.* 29, 1137).

**NH<sub>3</sub>**  $2NH_3 \cdot OH_2 + H_2C_2O_4$  (oxalsaures Hydroxylamin) (LOSSEN, A. Spl. 6, 232; **OH** SIMON, *Bl.* [3] 33, 412). Triklin pinakoidal (L.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 149). 100 ccm kaltes Wasser lösen 1,44 g Salz (S.); unlöslich in Alkohol (L.). Zersetzt sich gegen 170° (S.).

**N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**  $N_2H_4 + H_2C_2O_4$  (oxalsaures Hydrazin) (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 41; SSABANEJEW, *Ж.* 31, 378; C. 1899 II, 32). Sehr wenig löslich in Wasser.

**Li**  $LiHC_2O_4 + H_2O$  (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 66, 80; SOUCHAY, LENNSEN, A. 100, 310). Ist triboluminescent (GERNEZ, C. r. 140, 1339). Löslich in 14,8 Tln. Wasser bei 10° (R.), in 12,8 Tln. bei 17° (S., L.). —  $Li_2C_2O_4$  (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 66, 80; SOUCHAY, LENNSEN, A. 100, 309). D: 2,1213 bei 17,5° (STOLBA, J. 1880, 283). Löslich in 13 Tln. Wasser von 10° (R.), in 13,1 Tln. Wasser von 19,5° (S., L.); unlöslich in Alkohol und Äther (S., L.). Lichtbrechungsvermögen der wäßr. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 344, 350.

$\text{NaHC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (SOUCHAY, LENNSEN, A. 99, 34; NICHOLS, J. 1870, 645). Triklin **N** pinakoidal (WYROUBOW, C. 1900 II, 843; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 146); nicht monoklin, wie LOSCHMIDT (J. 1865, 374) angab. Löslich in 60,3 Tln. Wasser von 15,5°, in 4,7 Tln. siedendem Wasser (S., L.), in 87,57 Tln. von 10° (N.). Elektrisches Leitvermögen: CHANDLER, *Am. Soc.* 30, 712. —  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (S., L., A. 99, 32). Krystallpulver. Löslich in 31,1 Tln. Wasser bei 15,5°, in 15 Tln. siedendem Wasser (S., L.), in 31,6 Tln. Wasser bei 13° (N.). Lichtbrechungsvermögen der wäßr. Lösung: KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 344, 350. Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 106; CHANDLER, *Am. Soc.* 30, 712.

$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (NICHOLS, J. 1870, 644; FOOTE, ANDREW, *Am.* 34, 154). Triklin **K** (DE LA PROVOSTAYE, A. ch. [3] 4, 458; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 95, 177; MARIGNAC, J. 1855, 463). D: 1,765 (SCHIFF, A. 112, 89). Spezifisches Gewicht der 1- und 2%igen Lösung bei 17,5°: FRANZ, J. pr. [2] 5, 307. Löslichkeit: POHL, Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 5, 597; NICHOLS, KOPPEL, CAHN, Z. a. Ch. 60, 106. Wird durch Digerieren mit absolutem Alkohol völlig in Oxalsäure und  $\text{KHC}_2\text{O}_4$  zerlegt (BISCHOFF, B. 16, 1347). — Kleesalz ist meist ein Gemenge von  $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{KHC}_2\text{O}_4$  (FRANZ, J. pr. [2] 5, 304; K., C., Z. a. Ch. 60, 104). —  $\text{KHC}_2\text{O}_4$  (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 93, 32; MARIGNAC, J. 1855, 462; STÄDELER, A. 151, 13; NICHOLS, J. 1870, 644; WYROUBOW, C. 1900 II, 843; FOOTE, ANDREW, *Am.* 34, 154). Krystallisiert aus Wasser oberhalb 15° wasserfrei und monoklin prismatisch, scheidet sich bei niedrigerer Temperatur mit 1 Mol. Wasser in zerfließlichen, rhombisch-bipyramidalen Krystallen ab (WYROUBOW; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 147). Löslichkeit: KOPPEL, CAHN, Z. a. Ch. 60, 103. Spezifisches Gewicht der 2%igen und 5%igen Lösung von  $\text{KHC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  bei 17,5°: FRANZ, J. pr. [2] 5, 303. Zersetzt sich unterhalb 50° mit Wasser unter Abscheidung von  $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  (KOPPEL, CAHN, Z. a. Ch. 60, 103; vgl.: ALLUARD, C. r. 59, 500; ENGEL, Bl. [2] 45, 318). —  $\text{KHC}_2\text{O}_4 + \text{HF}$  (WEINLAND, STILLE, C. 1903 II, 826; A. 328, 151). —  $\text{K}_4\text{H}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (FOOTE, ANDREW, *Am.* 34, 155; KOPPEL, CAHN, Z. a. Ch. 60, 59). Zersetzt sich bei Berührung mit Wasser unter Abscheidung von  $\text{KHC}_2\text{O}_4$  (K., C., Z. a. Ch. 60, 112). —  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Monoklin prismatisch (DE LA PROVOSTAYE, A. ch. [3] 4, 456; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 93, 26). D: 2,080 (SCHIFF, A. 112, 89). Löslichkeit: ENGEL, Bl. [2] 45, 318; KOPPEL, CAHN, Z. a. Ch. 60, 100. Spezifisches Gewicht der wäßr. Lösungen: FRANZ, J. pr. [2] 5, 302. Lichtbrechungsvermögen der wäßr. Lösung: KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 344. Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 52). Magnetisierungskoeffizient: MESLIN, C. r. 140, 782. Leitfähigkeit und Ionisation: NOYES, JOHNSTON, *Am. Soc.* 31, 987, 1010. Dampfspannung bei 25°: LÖWENSTEIN, Z. a. Ch. 63, 123. Liefert beim Erhitzen CO neben etwas  $\text{CO}_2$  (MERZ, WEITH, B. 15, 1512). — Über die Existenzgebiete aller im Systeme  $\text{K}_2\text{O}-\text{C}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  möglichen Verbindungen neben ihren gesättigten Lösungen für verschiedene Temperaturen vgl.: KOPPEL, CAHN, Z. a. Ch. 60, 54. —  $\text{K}(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4$  (BARBIER, Bl. [4] 3, 725; vgl. indes FOOTE, ANDREW, *Am.* 34, 164). B. Durch Hinzufügen einer konz. Lösung von neutralem Kaliumoxalat zu einer gesättigten, mit etwas Ammoniak versetzten Lösung von Ammoniumcarbonat. Nadelförmige Krystalle. Rhombisch bisphenoidisch (SCHABUS, J. 1854, 392; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 151).

$\text{RbH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (STOLBA, J. 1877, 242). Triklin pinakoidal (WYROUBOW, C. 1900 II, 843; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 141). D: 2,1246 bei 18° (St.). Löslich in 47 Tln. Wasser von 21° (St.). —  $\text{RbHC}_2\text{O}_4$  (GRANDEAU, J. 1863, 184). Monoklin prismatisch (PICCARD, J. 1862, 125; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 144). —  $\text{RbH}(\text{C}_2\text{O}_4) + \text{HF}$  (WEINLAND, STILLE, C. 1903 II, 826; A. 328, 151). —  $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (GRANDEAU, J. 1863, 184). Monoklin prismatisch (PICCARD, J. 1862, 125; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 150).

$\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (FOOTE, ANDREW, *Am.* 34, 156). Sehr leicht löslich in Wasser. Die Cs gesättigte wäßr. Lösung enthält bei 25° 75,82% wasserfreies Salz. — Über saure Cäsiumoxalate siehe F., A., *Am.* 34, 157.

$\text{CuC}_2\text{O}_4 + aq$  (VOGEL, J. pr. [1] 6, 342; HAUSMANN, LÖWENTHAL, A. 89, 108; LOEWE, C. J. pr. [1] 79, 425; SEUBERT, RAUTER, B. 25, 2821; PATERNÒ, ALVISI, R. A. L. [5] 71, 327, 331; BORNEMANN, Ch. Z. 23, 565). Amorph. Sehr wenig löslich in Wasser. Fällung von Kupfer als Kupferoxalat: PETERS, Z. a. Ch. 26, 111; GOOCH, WARD, Z. a. Ch. 62, 348. —  $\text{CuC}_2\text{O}_4 + \text{NH}_3$  (HORN, AM. 35, 276; HORN, GRAHAM, Am. 39, 506). B. Aus Kupferoxalat und verdünnter Ammoniaklösung. Hellgrüne rhombische (BASCOM, Am. 35, 277) Krystalle, die sich beim Erhitzen mit großer Energie zersetzen (H.). —  $\text{CuC}_2\text{O}_4 + 2 \text{NH}_3$ . Besteht in zwei Modifikationen (HORN, Am. 35, 274; HORN, GRAHAM, Am. 39, 505). α-Modifikation: B. Aus Kupferoxalat und Ammoniaklösung vom spezifischen Gewicht 0,9 (H.). Saphirblaue rhombische (BASCOM) Krystalle. D<sub>4</sub>: 2,305 (H., G.). Nimmt kein Ammoniakgas auf.

$\beta$ -Modifikation: Aus dem Pentamminkupferoxalat (s. u.) beim Erhitzen auf  $90^\circ$  (HORN, GRAHAM, *Am.* **39**, 507). Himmelsblaues amorphes Pulver.  $D_4^{20}$ : 2,225. Nimmt Ammoniakgas auf. Geht bei ca.  $100^\circ$  in die  $\alpha$ -Modifikation über. —  $CuC_2O_4 + 2 NH_3 + 2 H_2O$  (SEUBERT, RAUTER, *B.* **25**, 2823; HORN, *Am.* **35**, 273). Hellblaue rhombische (BASCOM) Krystalle, die sich auch bei vorsichtigem Erhitzen im Wasserstoffstrom energisch zersetzen (H.). —  $CuC_2O_4 + 4 NH_3 + 2 H_2O$  (HORN, *Am.* **35**, 277). *B.* Aus mit Ammoniak gesättigter Kupferoxalatlösung. Dunkelblaue Krystalle, die bei gewöhnlicher Temperatur sehr unbeständig sind, aber bei  $5^\circ$  im Exsiccator über Calciumoxyd getrocknet werden können. —  $CuC_2O_4 + 5 NH_3$  (HORN, *Am.* **35**, 279; HORN, GRAHAM, *Am.* **39**, 506). *B.* Aus dem Monamminsalz und Ammoniakgas (H., G.). Violettblaue, sehr unbeständige Krystalle (H.). Liefert beim Erhitzen auf  $90^\circ$   $\beta$ -Diamminkupferoxalat (H., G.). —  $[I(NH_3)_2Cu \cdot C_2O_4 \cdot Cu(NH_3)_2I] + 6 H_2O$  (KOHLSCHÜTTER, *B.* **37**, 1158). Blaue Krystalle. —  $CuC_2O_4 + 2 N_2H_4$  (FRANZEN, v. MAYER, *Z. a. Ch.* **60**, 287). *B.* Aus Kupferoxalat in absolut-alkoholischer Suspension mit Hydrazinhydrat. Violettés Pulver. Unlöslich in Wasser. —  $\bullet Cu(NH_4)_2(C_2O_4)_2 + 2 H_2O$  (GRAHAM, *Am.* **29**, 8; VOGEL, *J.* **1855**, 464; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **95**, 188). Triklin pinakoidal (R.). Absorptionsspektrum der Lösung: LAPRAIK, *J. pr.* [2] **47**, 318. —  $CuLi_2(C_2O_4)_2 + 2 H_2O$  (TROOST, *J.* **1857**, 141). —  $CuNa_2(C_2O_4)_2 + 2 H_2O$  (V., *J.* **1855**, 464). Dunkelblaue Nadeln. —  $CuK_2(C_2O_4)_2 + 2 H_2O$  (G., *A.* **29**, 8; V., *J.* **1855**, 464; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* **95**, 184; SCHÄFER, ABEGG, *Z. a. Ch.* **45**, 301). Blaue, triklin pinakoidale Krystalle (R.). Absorptionsspektrum der Lösung: LAPRAIK, *J. pr.* [2] **47**, 318. —  $CuK_2(C_2O_4)_2 + 4 H_2O$  (G.; V.; R.; SCH., A.). Blaue Nadeln. Wandelt sich leicht in das Dihydrat um (Monotropie).  $\bullet \bullet$  —

**Ag**  $Ag_2C_2O_4$  (HAUSMANN, LÖWENTHAL, *A.* **89**, 109; SOUCHAY, LENNSEN, *A.* **103**, 311; HOITSEMA, *Ph. Ch.* **21**, 142; HILL, SIMMONS, *Am. Soc.* **31**, 827). Spezifisches Gewicht für das amorphe Salz: 5,005, für das kristallisierte 5,029 (SCHRÖDER, *J.* **1877**, 40). 1 Liter Wasser löst bei  $19,96^\circ$  0,0365 g (BÖTTGER, *Ph. Ch.* **46**, 603), bei  $18^\circ$  0,0339 g (KOHLEAUSCH, *Ph. Ch.* **50**, 356; **64**, 168). Löslichkeit zwischen  $9,7^\circ$  und  $26,9^\circ$ : K., *Ph. Ch.* **64**, 168. Löslichkeit in konz. Salpetersäure: HL., SL., *Am. Soc.* **31**, 827; *Ph. Ch.* **67**, 600. Leitvermögen: K., *Ph. Ch.* **44**, 248; BÖ., *Ph. Ch.* **46**, 565. Explodiert im Wasserstoffstrom bei  $140^\circ$  (WÖHLER, *A.* **30**, 4). Zersetzungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Drucken und Temperaturen: HOI., *Ph. Ch.* **21**, 142. Bei Einw. von Jod entsteht Silberjodid und Kohlendioxyd (BIENBAUM, GAIER, *B.* **13**, 1270). —  $[Ag(NH_3)_2]_2C_2O_4$  (SOUCHAY, LENNSEN, *A.* **103**, 313). Sehr leicht löslich in Wasser.

**Be**  $Be_2H_2(C_2O_4)_3 + 5 H_2O$  (ROSENHEIM, WÖGE, *Z. a. Ch.* **15**, 296). Krystallinisch. Später nicht wieder erhalten (PARSONS, ROBINSON, *Z. a. Ch.* **49**, 182; *Am. Soc.* **28**, 255). —  $BeC_2O_4 + H_2O$  (PARSONS, ROBINSON, *Z. a. Ch.* **49**, 182; *Am. Soc.* **28**, 560). Gibt oberhalb  $105^\circ$  langsam, bei  $220^\circ$  schnell Wasser ab und zersetzt sich oberhalb  $220^\circ$ . —  $BeC_2O_4 + 3 H_2O$  (ROSENHEIM, WÖGE, *Z. a. Ch.* **15**, 295; PARSONS, ROBINSON, *Z. a. Ch.* **49**, 180; *Am. Soc.* **28**, 255). Rhombisch bipyramidal (WYROUBOW, *C.* **1902** II, 631; PENFIELD, HEATH, *Z. a. Ch.* **49**, 181). Verliert bei  $110^\circ$  2 Mol. Wasser. —  $BeC_2O_4 + Be(OH)_2 + H_2O$ , sowie  $BeC_2O_4 + 6 Be(OH)_2 + 6 H_2O$  (ATTERBERG, *J.* **1873**, 258) sind keine chemischen Individuen (PARSONS, ROBINSON, *Z. a. Ch.* **49**, 189; P., R., *Am. Soc.* **28**, 569). —  $\bullet Be(NH_4)_2(C_2O_4)_2$  (DEBRAY, *J.* **1855**, 360). Monoklin (SHADWELL, *J.* **1881**, 681; vgl. SENARMONT, *J.* **1857**, 295). —  $BeLi_2(C_2O_4)_2 + 2 H_2O$ . Monoklin (WYROUBOW, *C.* **1902** II, 631). Sehr leicht löslich. —  $BeNa_2(C_2O_4)_2 + H_2O$  (ROSENHEIM, WÖGE, *Z. a. Ch.* **15**, 292). —  $BeNa_2(C_2O_4)_2 + 1\frac{2}{3} H_2O$  (WYROUBOW, *C.* **1902** II, 631). —  $BeK_2(C_2O_4)_2$  (DEBRAY, *J.* **1855**, 360; WYROUBOW, *C.* **1902** II, 631). Krystallinisch. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $BeRb_2(C_2O_4)_2$ . Triklin (WYROUBOW, *C.* **1902** II, 631).  $\bullet \bullet$  —  $\bullet Be(NH_4)_2(C_2O_4)_2 + Be(OH)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$  (ROSENHEIM, WÖGE, *Z. a. Ch.* **15**, 290). Stark hygroskopische Nadeln. —  $BeNa_2(C_2O_4)_2 + Be(OH)_2 + 4 H_2O$  (ROSENHEIM, WÖGE, *Z. a. Ch.* **15**, 290). Krystallinisch. —  $BeK_2(C_2O_4)_2 + Be(OH)_2 + 2 H_2O$  (PHILIPP, *B.* **16**, 752). Große glasglänzende Krystalle. Leitfähigkeit bei  $25^\circ$ : ROSENHEIM, WÖGE, *Z. a. Ch.* **15**, 298.  $\bullet \bullet$

**Mg**  $MgC_2O_4 + 2 H_2O$  (SOUCHAY, LENNSEN, *A.* **99**, 39). Weißes sandiges Pulver. Löslich in 1500 Tln. Wasser von  $16^\circ$ , in 1300 Tln. siedendem Wasser (S., L.); die gesättigte wäbr. Lösung enthält im Liter 0,30 g wasserfreies Salz bei  $18^\circ$  (KOHLEAUSCH, *Ph. Ch.* **50**, 356; **64**, 164). Leitfähigkeit: K., *Ph. Ch.* **44**, 243; K., MYLIUS, *C.* **1904** II, 890. — Wasserhaltige Magnesiumammoniumoxalate: KAYSER, *Ann. d. Physik* **60**, 143; SOUCHAY, LENNSEN, *A.* **99**, 42; FOOTE, ANDREW, *Am.* **34**, 166. —  $MgK_2(C_2O_4)_2 + 6 H_2O$  (KAYSER, *Ann. d. Physik* **60**, 142; SOUCHAY, LENNSEN, *A.* **99**, 40). Milchige Krystalle.

Stehe Zeichenerklärung auf S. 512.

Neutrales Calciumoxalat  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (SCHMIDT, A. 61, 288, 307; SCHMID, A. 97, 225; **Ca** SOUCHAY, LENSSEN, A. 100, 311; HERZ, MUSS, B. 36, 3717). Das durch Fällung erhaltene Salz ist krystallinisch und wasserhaltig. Praktisch unlöslich in Wasser (SCHMID), in Lösungen von Alkalichloriden, Calcium-, Strontium- und Bariumchlorid (Sou., L.), sowie in Essigsäure. Löslich in Mineralsäuren. Die Fällung als Calciumoxalat dient in der analytischen Chemie für den Nachweis und die Bestimmung sowohl von Calcium wie von Oxalsäure. Calciumoxalat löst sich in heißen Lösungen von Magnesium- und Zinkchlorid unter teilweiser Bildung von Magnesium- und Zinkoxalat (zu beachten bei der Trennung von Calcium und Magnesium) (Sou., L., A. 100, 323). Verhalten gegenüber wäbr. Lösungen der Alkalisulfate: CANTONI, C. 1906 II, 419. Nach vorherigem Erhitzen auf  $250^\circ$  zerfällt Calciumoxalat bei leichter Rotglut glatt in weißes Calciumcarbonat und Kohlenoxyd (Sou., L.); bei sofortigem Erhitzen auf Rotglut erhält man einen grauen kohlehaltigen Rückstand (SCHMID). — Die Angaben über den Wassergehalt sind widersprechend; beschrieben sind folgende Hydrate: a)  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . V. In einigen Kakteen (SCHMID) und in tierischen Sekreten (SCHMID; HALLEZ, C. r. 146, 317). B. Durch Auflösen (nicht bis zur Sättigung) von Calciumoxalat in auf  $100^\circ$  erwärmter Salzsäure (D: 1,10) und Verdunsten (SCHMID; Sou., L.). Tetragonal (SCHMID). b)  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Durch Fällen verdünnter Lösungen von oxalsaurem Kalium mit Calciumchlorid in der Kälte (SCHMID). Wahrscheinlich ein Gemenge des Trihydrats mit dem Monohydrat (Sou., L.). c)  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . V. Findet sich natürlich als Whewellit (vgl. SCHMID, A. 97, 240). B. Aus einer konz. neutralen oder ammoniakalischen Lösung von Calciumchlorid mittels einer im Überschuß angewendeten Lösung von oxalsaurem Ammonium (Sou., L., A. 100, 313). Monoklin prismatisch (SCHMID; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 152). D: 2,200 (SCHRÖDER, B. 12, 564). 50,052 ccm bei  $26^\circ$  gesättigte Lösung enthalten 0,0017 g (H., M.). Löslichkeit in Essigsäure: H., M. — Wasserfreies Calciumoxalat  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . B. Beim Erhitzen des Trihydrats über  $200^\circ$  (Sou., L., A. 100, 323). Zieht leicht 1 Mol. Wasser an (Sou., L.). Löslichkeit zwischen  $0,5^\circ$  und  $35,8^\circ$ : KOHLRAUSCH, Ph. Ch. 64, 168. 1 Liter Wasser löst 0,014 g bei  $95^\circ$ , 0,00955 g bei  $50^\circ$ , 0,0068 g bei  $25^\circ$  (RICHARDS, CAFFEY, BISBEE, Z. a. Ch. 28, 83, 85), 0,00554 g bei  $18^\circ$  (KOHLRAUSCH, Ph. Ch. 50, 356; 64, 168).

Verbindungen von Calciumoxalat mit Calciumchlorid.  $3\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{CaCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (FRITZSCHE, J. 1864, 372). B. Durch Auflösen von 1 Tl. Calciumoxalat in 8–9 Tln. Salzsäure (D: 1,10). Krystallines Pulver, welches bei Berührung mit Wasser sofort in die Komponenten zerfällt. —  $2\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{CaCl}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$  (SOUCHAY, LENSSEN, A. 100, 317). B. Aus einer gesättigten Lösung von Calciumoxalat in auf  $100^\circ$  erwärmter Salzsäure (D: 1,2). Krystalle, welche bei Berührung mit Wasser sofort in die Komponenten zerfallen. —  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{CaCl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (FRITZSCHE, Ann. d. Physik 28, 121; J. 1864, 372; RAINEY, J. 1865, 377; vgl.: SCHMID, A. 97, 238; SOUCHAY, LENSSEN, A. 100, 317). B. Durch Auflösen von 1 Tl. Calciumoxalat in 15 Tln. warmer Salzsäure (D: 1,14) (F.). Beim Übergießen feuchten Calciumoxalats mit konz. Calciumchloridlösung (R.). Tafeln, welche bei Berührung mit Wasser sofort in die Komponenten zerfallen (F.).

$\text{SrH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (SOUCHAY, LENSSEN, A. 102, 39). Glänzende säulenförmige **Sr** Krystalle, welche sich mit kaltem Wasser allmählich, mit heißem Wasser augenblicklich unter Bildung von neutralem Strontiumoxalat zersetzen. —  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  (SOUCHAY, LENSSEN, A. 102, 35). Verhalten gegenüber wäßrigen Lösungen der Alkalisulfate: CANTONI, C. 1906 II, 419. a)  $\text{SrC}_2\text{O}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (kalt gefällt) (S., L.). Weißes Pulver. Löslich in 12000 Tln. kaltem Wasser. Verliert bei  $100^\circ$   $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser (S., L.). b)  $\text{SrC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (heiß gefällt) (S., L.; HERZ, MUSS, B. 36, 3717). 50,052 ccm bei  $26^\circ$  gesättigte wäbr. Lösung enthalten 0,0044 g (H., M.). Löslichkeit in Essigsäure: H., M. Wird bei  $150^\circ$  wasserfrei (S., L.). c)  $\text{SrC}_2\text{O}_4$ . Löslichkeit zwischen  $1,4^\circ$  und  $37,3^\circ$ : KOHLRAUSCH, Ph. Ch. 64, 168. 1 Liter bei  $18^\circ$  gesättigte wäbr. Lösung enthält 0,0461 g (KOHLRAUSCH, Ph. Ch. 50, 356; 64, 168). —  $3\text{SrC}_2\text{O}_4 + \text{SrCl}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$ , sowie  $\text{SrC}_2\text{O}_4 + \text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (RAINEY, J. 1865, 377). B. Durch Übergießen feuchten Strontiumoxalats mit Strontiumchloridlösung. Krystallinisch.

$\text{BaH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (SOUCHAY, LENSSEN, A. 99, 38). B. Durch Auflösen neutrales **Ba** Bariumoxalats in heißer konz. Oxalsäurelösung. Monoklin prismatisch (LOSCHMIDT, J. 1865, 375). Ziemlich beständig. Wird durch Wasser zum Teil zum neutralen Dihydrat zersetzt (GROSCHUFF, B. 34, 3320). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Neutrales Bariumoxalat  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  (SOUCHAY, LENSSEN, A. 99, 36; GROSCHUFF, B. 34, 3313). Kaum löslich in Wasser (vgl.: Gr.; KOHLRAUSCH, Ph. Ch. 64, 168). Löslich in heißer konz. Oxalsäure unter Bildung sauren Bariumoxalats (S., L.; Gr.). Verhalten gegenüber wäbr. Lösungen der Alkalisulfate: CANTONI, C. 1906 II, 419. Hydrate: a)  $\text{BaC}_2\text{O}_4 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Gr.). B. Durch Vermischen konz. Lösungen von 1 Tl. Ammoniumoxalat und 2 Tln. Bariumchlorid bei  $0^\circ$ . Krystallinisch. 1 Liter bei  $18^\circ$  gesättigte wäbr. Lösung enthält

0,105 g wasserfreies Salz (K., *Ph. Ch.* 64, 168). In der Wärme oder bei Gegenwart von Wasser zerfällt es in das Halbhydrat. b)  $BaC_2O_4 + 2H_2O$  (MULDER, *R.* 14, 288; GR.). B. Durch Zersetzung sauren Bariumoxalats mit Wasser (GR.). Monoklin. 1 Liter bei 18° gesättigte wäbr. Lösung enthält 0,0851 g wasserfreies Salz (KOHLEAUSCH, *Ph. Ch.* 50, 356; 64, 168). Geht oberhalb 50° in das Halbhydrat über. c)  $BaC_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$  (S., L.; GR.; HERZ, MUSS, *B.* 36, 3718). B. Man neutralisiert Oxalsäurelösung nahezu mit Barytwasser in der Siedehitze, wäscht den Niederschlag mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und kocht ihn dann mehrere Stunden mit Wasser im Wasserbade (GR.). Krystallinisch. 50,052 ccm bei 26° gesättigter wäbr. Lösung enthalten 0,0077 g. Löslichkeit in Essigsäure: H., M. — Wasserfreies Bariumoxalat  $BaC_2O_4$ . B. Aus den Hydraten bei 140–150° (GR.). Prismen.

**Zn**  $ZnC_2O_4 + 2H_2O$  (BERGMAN; SCHINDLER; vgl. *Gmel.-Kraut* 4<sup>1</sup>, 72; vgl. auch SLATER, *J.* 1856, 445). Weißes Pulver. Für das spezifische Gewicht des wasserfreien Salzes gibt CLARKE (*B.* 12, 1399)  $D_{40}^{20}$ : 2,582 und  $D_{20}^{20}$ : 2,562 an. Löslichkeit zwischen 9,8° und 26,2°: KOHLRAUSCH, *Ph. Ch.* 64, 168; 1 Liter bei 18° gesättigte wäbr. Lösung enthält 0,0641 g wasserfreies Salz (K., *Ph. Ch.* 50, 356; 64, 168). Löslichkeit in Ammoniumoxalatlösung: KUNSCHEIT, *Z. a. Ch.* 41, 338. —  $ZnC_2O_4 + 2N_2H_4$  (FRANZEN, v. MAYER, *Z. a. Ch.* 60, 278). B. Aus in Ammoniak gelöstem Zinkoxalat und Hydrazinhydrat. Weißes Krystallpulver. Leicht löslich in Ammoniak. —  $Zn(NH_4)_2(C_2O_4)_2 + 3H_2O$  (KAYSER, *Ann. d. Physik* 60, 140; vgl. FOOTE, ANDREW, *Am.* 34, 166). Krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch heißes Wasser unter Abscheidung von Zinkoxalat zersetzt. Ist nach KUNSCHEIT (*Z. a. Ch.* 41, 338) als Komplexsalz  $(NH_4)_2[Zn(C_2O_4)_2] + 3H_2O$  aufzufassen. —  $ZnK_2(C_2O_4)_2 + 4H_2O$  (KAYSER, *Ann. d. Physik* 60, 141). Krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch heißes Wasser unter Abscheidung von Zinkoxalat zersetzt. Nach KUNSCHEIT (*Z. a. Ch.* 41, 340) als Komplexsalz  $K_2[Zn(C_2O_4)_2] + 4H_2O$  aufzufassen.

**Cd**  $CdC_2O_4 + 3H_2O$ . B. Aus Cadmiumchlorid- oder Cadmiumsulfat-Lösung und Oxalsäure (SOUCHAY, LENSSEN, *A.* 103, 314; KOHLSCHÜTTER, *B.* 35, 484). Krystalle. 100 g Wasser lösen bei 18° 3,37 mg wasserfreies Salz (KOHLEAUSCH, *Ph. Ch.* 50, 356; 64, 168). —  $CdC_2O_4 + 2NH_3 + 2H_2O$  (S., L., *A.* 103, 317). Krystallinisch. — Wasserhaltige Cadmiumammoniumoxalate: KAYSER, *Ann. d. Physik* 60, 140; RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* 93, 196; S., L., *A.* 103, 317; FOOTE, ANDREW, *Am.* 34, 166. —  $(NH_4)_2[Cd_2(C_2O_4)_3Cl_{10}] + 2H_2O$  (KOHLSCHÜTTER, *B.* 35, 486). Krystallinisch. —  $CdC_2O_4 + 2N_2H_4$  (FRANZEN, v. MAYER, *Z. a. Ch.* 60, 281). B. Aus in Ammoniak gelöstem Cadmiumoxalat und Hydrazinhydrat. Weißes Krystallpulver. Leicht löslich in Ammoniak. —  $CdNa_2(C_2O_4)_2 + 2H_2O$  (SOUCHAY, LENSSEN, *A.* 103, 317). Krystallinisch. —  $CdK_2(C_2O_4)_2 + 2H_2O$  (SOUCHAY, LENSSEN, *A.* 103, 316). Krystallinisch. Zersetzt sich mit Wasser in seine Komponenten. Nach KOHLSCHÜTTER (*B.* 35, 485) vielleicht als Komplexsalz aufzufassen. ● —  $K_4[Cd_2(C_2O_4)_3Cl_4] + 6H_2O$ . Krystallinisch (KOHLSCHÜTTER, *B.* 35, 484). —  $K_4[Cd_2(C_2O_4)_3Br_2] + 2H_2O$ . Krystallinisch (K.). —  $K_4[Cd_2(C_2O_4)_3(NO_2)_2] + H_2O$ . Krystallinisch (K.). ● ●

**Hg**  $Hg_2C_2O_4$  (SOUCHAY, LENSSEN, *A.* 103, 308). Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, Alkoh., Äther. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in Mercurioxalat und metallisches Quecksilber. Explodiert heftig bei Stoß oder Schlag. —  $2Hg_2C_2O_4 + Hg(NO_3)_2$  (GILM, *J.* 1858, 402). B. Beim Hinzufügen von 10 Tln. Amylalkohol zu einer auf 60° erwärmten Lösung von 2 Tln. Quecksilber in 12 Tln. Salpetersäure. Krystallinisch. —  $Hg_2C_2O_4 + 4Hg(CN)_2$  (SAINT-EVRE, *J.* 1854, 376). Krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in heißem Wasser ohne Zersetzung. Zersetzt sich im Sonnenlicht. Explodiert beim Erhitzen.

**Mercur**  $HgC_2O_4$  (SOUCHAY, LENSSEN, *A.* 102, 42; BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 354). Krystallpulver. Unlöslich in kaltem Wasser; schwer löslich in heißem Wasser (S., L.). Bildungswärme: BERTHELOT. Zerfällt bei 162° (S., L.) oder 167° (KOHLSCHÜTTER, *B.* 35, 490) glatt in Kohlendioxyd und Mercurioxalat. Explodiert heftig bei Stoß oder Schlag (S., L.). Eine Mischung von 2 Vol. einer 4%igen wäbr. Ammoniumoxalatlösung mit 1 Vol. einer 5%igen wäbr. Sublimatlösung ist sehr lichtempfindlich und wird unter der Bezeichnung „Eder'sche Lösung“ für photometrische Zwecke benutzt (EDER, *B.* 13, 166; ROLOFF, *Ph. Ch.* 18, 329; JODLBAUER, v. TAPFNER, *B.* 38, 2803; *Ph. Ch.* 59, 513; vgl. auch KOHLSCHÜTTER); ihre Zersetzung durch Licht erfolgt schneller in sauerstofffreier als in sauerstoffhaltiger Atmosphäre; auch wird sie durch viele fluoreszierende Substanzen bedeutend verstärkt (J., v. T.). —  $Hg(NH_4)_2(C_2O_4)_2 + 2H_2O$  (SOUCHAY, LENSSEN, *A.* 102, 46). Krystalle, die sich bereits im Licht zersetzen. —  $HgK_2(C_2O_4)_2 + 2H_2O$  (SOUCHAY, LENSSEN, *A.* 102,

*Siehe Zetchenerklärung auf S. 512.*

44; KOHLSCHÜTTER, *B.* 35, 488). Krystallinisch. Zerfällt bei Berührung mit Wasser in seine Komponenten. Nach KOHLSCHÜTTER vielleicht als Komplexsalz aufzufassen. ● ● —  $K_4[Hg_2Cl_6(C_2O_4)]$  (KOHLSCHÜTTER, *B.* 35, 488). Krystallinisch.

$K_2(BO)_2(C_2O_4)_2 + 3 H_2O$  (WERNER, *Soc.* 85, 1450). *B.* Beim Kochen von Kalium-*B* metaborat mit mäßig konz. Oxalsäurelösung oder beim Kochen von saurem Kaliumoxalat mit Borsäure. Prismen. Ziemlich löslich in Wasser mit saurer Reaktion; fast unlöslich in Alkohol. Verliert das Krystallwasser bei 110–120°.

●  $(NH_4)_3[Al(C_2O_4)_3] + 2\frac{3}{4}$  oder 3  $H_2O$  (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* 11, 181; WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839). Monoklin prismatisch (W.). —  $Li_3[Al(C_2O_4)_3] + aq$  (WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839). a)  $Li_3[Al(C_2O_4)_3] + 5\frac{1}{2} H_2O$ . *B.* Aus Aluminiumoxalat und neutralem Lithiumoxalat in Wasser bei 20–30°. Triklone, langsam zerfließende Krystalle. b)  $Li_3[Al(C_2O_4)_3] + 9\frac{1}{2} H_2O$ . *B.* Aus Aluminiumoxalat und neutralem Lithiumoxalat in Wasser bei nahezu 0°. Anscheinend triklone, äußerst zerfließliche Krystalle. —  $Na_3[Al(C_2O_4)_3] + 2\frac{1}{2}$  oder 3  $H_2O$  (BUSSY, *A.* 29, 313; W., *C.* 1900 II, 839). Ditetragonal bipyramidal (W., *Z. Kr.* 35, 646). Zieht leicht 2 Mol.  $H_2O$  an. —  $Na_3[Al(C_2O_4)_3] + 4\frac{1}{2}$  oder 4 $\frac{3}{4}$   $H_2O$  (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* 11, 181; WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839). Monoklin prismatisch (W.). Verliert bei 115° sämtliches Wasser (W.). —  $Na_3(NH_4)_3[Al(C_2O_4)_3]_2 + 7 H_2O$  (WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839). Monoklin prismatisch. Verliert an der Luft oder über Schwefelsäure 2 Mol.  $H_2O$  (W.). Abnahme der Dampfspannung bei Abgabe des Krystallwassers: LÖWENSTEIN, *Z. a. Ch.* 63, 121. —  $K_3[Al(C_2O_4)_3] + 2\frac{1}{2} H_2O$  (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* 11, 181). Krystallinisch. Elektrische Leitfähigkeit: ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 11, 239. —  $K_3[Al(C_2O_4)_3] + 3 H_2O$  (KEHRMANN, PICKERSGILL, *Z. a. Ch.* 4, 134; WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839). Monoklin prismatisch. —  $K_3Na_{10}[Al(C_2O_4)_3]_3 + 32 H_2O$  (WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839; vgl. KEHRMANN, PICKERSGILL, *Z. a. Ch.* 4, 135). Rhombisch (pseudotesseral), beim Erwärmen regulär und isotrop. Gibt bei 110° 24 Mol.  $H_2O$ , bei 150° den Rest ab. —  $Rb_3[Al(C_2O_4)_3] + 3 H_2O$  (WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839). Monoklin prismatisch. Verliert leicht  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . —  $Rb_3Na_3[Al(C_2O_4)_3]_2 + 5 H_2O$  (WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839). Monoklin prismatisch. Gibt bei 110° 4 Mol.  $H_2O$ , bei 150° den Rest ab. —  $Rb_{14}Na_{10}[Al(C_2O_4)_3]_3 + 23 H_2O$  (WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839). Monoklin prismatisch. Verliert bei 150° das Wasser. —  $Sr(NH_4)[Al(C_2O_4)_3] + 5 H_2O$  (ROSENHEIM, PLATSCHE, *Z. a. Ch.* 21, 4). Krystallinisch. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. —  $Ba_3[Al(C_2O_4)_3]_2 + 6 H_2O$  (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* 11, 180). Krystallinisch. —  $Ba(NH_4)[Al(C_2O_4)_3] + 2 H_2O$  (ROSENHEIM, PLATSCHE, *Z. a. Ch.* 21, 4). Krystallinisch. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. ● ● — ●  $(NH_4)[Al(C_2O_4)_3] + 2\frac{1}{2} H_2O$ . Krystallinisch (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* 11, 192). —  $Na[Al(C_2O_4)_3] + 5\frac{1}{2} H_2O$ . Krystallinisch (R., C.). Leitfähigkeit: KOPPEL, *Z. a. Ch.* 21, 18. —  $K[Al(C_2O_4)_3] + 3\frac{3}{4} H_2O$ . Krystallinisch (R., C.). Leitfähigkeit: ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* 11, 241. ● ● — ●  $Na_3[Al_2(OH)(C_2O_4)_3] + 7\frac{1}{2} H_2O$ . Krystallinisch (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* 11, 185). —  $K_3[Al_2(OH)(C_2O_4)_3] + 4\frac{1}{2} H_2O$ . Krystallinisch (R., C.). ● ● — ●  $(NH_4)_2C_2O_4 + Al_2O(C_2O_4)_2 + 6 H_2O$  (COLLIN, *B.* 3, 315). —  $K_2C_2O_4 + Al_2O(C_2O_4)_2 + 3 H_2O$  (COLL.) —  $MgC_2O_4 + Al_2O(C_2O_4)_2 + 6 H_2O$  (COLL.). ● ● — ●  $3(NH_4)_2C_2O_4 + Al_2O(C_2O_4)_2 + 5 H_2O$  (COLLIN, *B.* 3, 315). —  $3Na_2C_2O_4 + Al_2O(C_2O_4)_2 + 6 H_2O$  (COLL.). —  $3BaC_2O_4 + Al_2O(C_2O_4)_2 + 9 H_2O$  (COLL.). ● ● — ●  $(NH_4)_3[Al(OH)(C_2O_4)_3] + \frac{1}{2} H_2O$  (ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* 11, 187). —  $Na_3[Al(OH)(C_2O_4)_3] + 2\frac{1}{2} H_2O$ . Krystallinisch (R., C.). —  $Na_3[Al(OH)(C_2O_4)_3] + 3 H_2O$ . Krystallinisch (R., C.; vgl. COLLIN, *B.* 3, 315). —  $K_3[Al(OH)(C_2O_4)_3] + H_2O$ . Krystallinisch (R., C.; vgl. COLLIN, *B.* 3, 315). ● ● —  $NaAlO(C_2O_4) + 2\frac{1}{2} H_2O$ . Krystalle (LENSSEN, LÖWENTHAL, *J.* 1862, 276).

$In_3(C_2O_4)_3 + 6 H_2O$  (WINKLER, *J.* 1867, 266).

*In*

$TiH_2C_2O_4$  (KUEHLMANN, *C. r.* 55, 608; LAMY, DES CLOIZEAUX, *A. ch.* [4] 17, 356). Monoklin prismatisch (L., D. CL.). —  $TiH_2C_2O_4 + H_2O$  (CROOKES, *J.* 1864, 254; WILLM, *A. ch.* [4] 5, 61). Krystallinisch (vgl. LAMY, DES CLOIZEAUX, *A. ch.* [4] 17, 354). Löslich in 18,73 Tln. Wasser von 15° (CR.; W.; vgl. L., D. CL.). —  $Ti_2C_2O_4$  (KUEHLMANN, *C. r.* 55, 608; CROOKES, *J.* 1864, 254; WILLM, *A. ch.* [4] 5, 60). Monoklin prismatisch (LAMY, DES CLOIZEAUX, *A. ch.* [4] 17, 352). D.: 6,31 (L., D. CL.). 1 Tl. Salz löst sich in 67,27 Tln. Wasser von 15°, in 11,07 Tln. von 100° (CR.; W.; L., D. CL.). 1 Liter bei 20° gesättigte wäbr. Lösung enthält 15,77 g (BÖTTGER, *Ph. Ch.* 46, 569). 1 Liter bei 25° gesättigte wäbr. Lösung enthält 0,03768 Mol. (ABEGG, SPENCER, *Z. a. Ch.* 46, 406). Elektrisches Leitvermögen: B.; AB., Sp.  $Ti_2H_4(C_2O_4)_3 + 6 H_2O$  (RABE, STEINMETZ, *B.* 35, 4449; *Z. a. Ch.* 37, 104). *B.* Durch Fällen stark salpetersaurer Thallsalzlösung mit Oxalsäure als schleimiger Niederschlag; Thall

*Siehe Zeichenerklärung auf S. 512.*

bei Anwendung von Schwefelsäure statt Salpetersäure fast wasserfrei. —  $\bullet$   $TiH(C_2O_4)_2 + 3H_2O$  (RABE, STEINMETZ, *B.* 35, 4448; *Z. a. Ch.* 37, 99; R. J. MEYER, GOLDSCHMIDT, *B.* 36, 243). *B.* Aus frisch gefälltem Thallihydroxyd und kalt gesättigter Oxalsäure bei 25° (R., St.). Durch Fällen einer Lösung von feuchtem Thallihydroxyd in Eisessig mit Oxalsäure (M., G.). Weißes feinkrystallines Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther; leicht löslich in konz. Kaliumchlorid-, Kaliumnitrit- und Ammoniumoxalatlösung, in letzterer unter Doppelsalzbildung, so daß Ammoniak kein Thallihydroxyd ausfällt. Gegen Wasser und Ammoniak beständig. Zersetzt sich mit Wasser beim Erwärmen unter Kohlensäure-Entwicklung. Verpufft beim Erhitzen. —  $TiH(C_2O_4)_2 + 4H_2O$  (RABE, STEINMETZ, *B.* 35, 4448; *Z. a. Ch.* 37, 100). *B.* Aus Thallisalzlösungen, die nur so viel Säure enthalten, als eben zur klaren Lösung nötig ist, durch Fällen mit der berechneten Menge Oxalsäure. Amorph. —  $Tl(NH_4)(C_2O_4)_2$  (RABE, STEINMETZ, *B.* 35, 4451; *Z. a. Ch.* 37, 103). *B.* Durch gelindes Erwärmen von saurem Thallioxalat in einer alkoholischen Ammoniaklösung. Doppeltbrechende Mikrokristalle. Gegen Wasser ziemlich unbeständig. —  $Tl(NH_4)(C_2O_4)_2 + 2H_2O$  (RABE, STEINMETZ, *Z. a. Ch.* 37, 103). Krystallinisch. —  $Tl(NH_4)(C_2O_4)_2 + 3H_2O$  (STRECKER, *A.* 135, 212). Entwickelt beim Kochen mit Wasser Kohlensäure. —  $Tl(NH_4)(C_2O_4)_2 + 2NH_3$  (RABE, STEINMETZ, *B.* 35, 4450; *Z. a. Ch.* 37, 109). *B.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine eingekühlte Aufschlammung von saurem Thallioxalat in absolutem Alkohol oder Äther. Doppeltbrechende Mikrokristalle. Riecht nach Ammoniak und zersetzt sich augenblicklich mit Wasser. —  $Tl(NH_4)(C_2O_4)_2 + 2NH_3 + 2H_2O$  (?) (RABE, STEINMETZ, *Z. a. Ch.* 37, 110). Sehr unbeständig. —  $TlK(C_2O_4)_2 + 3H_2O$  (RABE, STEINMETZ, *Z. a. Ch.* 37, 102). Feinkrystallinisch. —  $TlK(C_2O_4)_2 + 2KNO_2 + H_2O$  (R., St., *Z. a. Ch.* 37, 107). Gelbe Krystalle mit anomaler Doppelbrechung. Leicht löslich in Wasser. Die Lösung zersetzt sich aber nach einigen Minuten. —  $TlK(C_2O_4)_2 + 2NH_3$  (R., St., *Z. a. Ch.* 37, 111). Zersetzt sich mit Wasser augenblicklich. —  $Tl^{III}Tl^{IV}(C_2O_4)_3 + aq$  (RABE, STEINMETZ, *B.* 35, 4450; *Z. a. Ch.* 37, 101; R. J. MEYER, GOLDSCHMIDT, *B.* 36, 243). *B.* Beim Erwärmen von Thallioxyd mit überschüssiger Oxalsäurelösung bilden sich unter Kohlensäureentwicklung partiell reduzierte Thallioxalate, z. B. oberhalb 50° die hier aufgeführte Verbindung mit wechselndem Wassergehalt, als weiße Pulver, welche sich bei längerem Kochen schließlich vollständig zu Thallooxalat reduzieren (M., G.). RABE, STEINMETZ erhielten das Salz  $Tl^{III}Tl^{IV}(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ . —  $Tl^{III}Tl^{IV}(C_2O_4)_3 + 2NH_3$  (RABE, STEINMETZ, *Z. a. Ch.* 37, 111). Zersetzt sich mit Wasser augenblicklich.  $\bullet\bullet$  —  $Tl_2(C_2O_4)_3$  (RABE, STEINMETZ, *Z. a. Ch.* 37, 97; vgl. WILLM, *Z.* 1865, 491). *B.* Durch Fällung einer alkoholischen Thalliformatlösung mit Oxalsäure als amorpher Niederschlag. Beständigkeit in wäbr. Lösung: ABEIG, SPENCER, *Z. a. Ch.* 46, 413. —  $Tl(NH_4)_2(C_2O_4)_3$  (RABE, STEINMETZ, *B.* 35, 4452; *Z. a. Ch.* 37, 106). *B.* Durch 1–2-tägige Einw. einer ätherischen Ammoniaklösung auf die entsprechende Pyridinverbindung bei einer 0° wenig übersteigenden Temperatur. Krystallinisch. Zersetzt sich leicht mit Wasser.

*Sc*  $Sc_2(C_2O_4)_3 + aq$  (NILSON, *B.* 13, 1447; CROOKES, *C.* 1908 II, 385; *Z. a. Ch.* 61, 367). a)  $Sc_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ . *B.* Beim Fällen einer wäbr. Lösung von Scandiumsulfat mit Oxalsäure (N.). b)  $Sc_2(C_2O_4)_3 + 5H_2O$ . Weißes krystallinisches Pulver; etwas löslich in Wasser (CR.). c)  $Sc_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ . *B.* Aus dem 5-Hydrat beim Stehen über Schwefelsäure (CR.). d)  $Sc_2(C_2O_4)_3 + 2H_2O$ . *B.* Aus dem 5-Hydrat beim Erhitzen auf 100° (CR.). e)  $Sc_2(C_2O_4)_3 + H_2O$ . *B.* Aus dem 5-Hydrat beim Erhitzen auf 140° (CR.).

*Y*  $Y_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$  (BUNSEN, BAHR, *A.* 137, 25; DELAFONTAINE, *Bl.* [2] 5, 167; CLEVE, HOEGLUND, *Bl.* [2] 18, 294). Leitfähigkeit und Löslichkeit: RIMBACH, SCHUBERT, *Ph. Ch.* 67, 195. Über ein 9-Hydrat vgl. R., SCH., LÖWENSTEIN, *Z. a. Ch.* 63, 113, 118. —  $Y_2K_2(C_2O_4)_7 + 12H_2O$  (CLEVE, HOEGLUND, *Bl.* [2] 18, 295). —  $YK(C_2O_4)_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (C., H.).

*La*  $La_2(C_2O_4)_3 + aq$  (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128; HOLZMANN, *J. pr.* [1] 84, 81; CLEVE, *Bl.* [2] 21, 202; BRAUNER, *Sec.* 73, 974; POWER, SHEDDEN, *C.* 1900 II, 621; HAUSER, WIRTH, *Fr.* 47, 389). Krystallinisch. Sehr wenig löslich in Wasser. Löslichkeit: RIMBACH, SCHUBERT, *Ph. Ch.* 67, 192; Löslichkeit in Ammoniumoxalatlösung und verdünnter Schwefelsäure: BR. Leitfähigkeit: RI., SCH. Abnahme der Dampfspannung bei Abgabe des Krystallwassers: LÖWENSTEIN, *Z. a. Ch.* 63, 113, 117. Beschrieben sind: a)  $La_2(C_2O_4)_3 + 7H_2O$  (BR.). b)  $La_2(C_2O_4)_3 + 9H_2O$  (CZ.; CL.; H., W.). Tetragonale Kryställchen (WYROUBOW, *C.* 1901 I, 1363); Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Oxalsäure und in Gemischen beider: H., W. c)  $La_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$  (P., SH.; vgl. RI., SCH.). d)  $La_2(C_2O_4)_3 + 11H_2O$ . Monokline Kryställchen (WYROUBOW, *C.* 1901 I, 1363).

*Ce*  $Ce_2(C_2O_4)_3 + aq$  (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 108, 44; HOLZMANN, *J. pr.* [1] 84, 81; JOLIN, *Bl.* [2] 21, 540; POWER, SHEDDEN, *C.* 1900 II, 621; WYROUBOW, *C.* 1901 I,

*Siehe Zeichenerklärung auf S. 512.*

1363; vgl. ERK, *Z.* 1871, 111). Löslichkeit in Wasser: RIMBACH, SCHUBERT, *Ph. Ch.* 67, 191. Löslichkeit in Ammoniumoxalatlösung, verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure und in Gemischen beider Säuren: BRAUNER, *Soc.* 73, 971; HAUSER, WIRTH, *Fr.* 47, 389. Leitfähigkeit: RL., SCH. Wasserabgabe über Schwefelsäure verschiedener Konzentration: LÖWENSTEIN, *Z. a. Ch.* 63, 113, 119. Beschrieben sind: a)  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (RA.; J.; W.). Löslich in 8175 Tln. Wasser (J.). Verliert bei  $110^\circ$  8  $\text{H}_2\text{O}$  (W.). b)  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (P., SH.; vgl. RL., SCH.). c)  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 11\text{H}_2\text{O}$  (W.). Monokline Kryställchen. Verliert bei  $110^\circ$  10  $\text{H}_2\text{O}$ . d)  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  (H.).

$\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (v. SCHEELE, *Z. a. Ch.* 18, 362; vgl. CLEVE, *Bl.* [2] 21, 252; *Pr* WYROUBOW, *C.* 1902 II, 631; RIMBACH, SCHUBERT, *Ph. Ch.* 67, 194). Monoklin prismatisch *Nd* (SÖDERSTRÖM, *Z. Kr.* 36, 194; vgl. W.). Leitfähigkeit und Löslichkeit: R., SCH. —  $\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (vgl. RIMBACH, SCHUBERT, *Ph. Ch.* 67, 194). Leitfähigkeit und Löslichkeit: R., SCH. —  $\text{Di}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NO}_3)_2\text{H}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  (Di = Gemisch von Pr und Nd) (CLEVE, *Bl.* [2] 43, 364). B. Durch Auflösen von Didymoxalat in Salpetersäure. Triklin pinakoidal (WYROUBOW, *C.* 1901 I, 1363). —  $\text{Di}_2\text{K}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (?) (Di = Gemisch von Pr und Nd) (CLEVE, *Bl.* [2] 21, 252). Krystallinisch.

$\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (CLEVE, *Bl.* [2] 43, 171; HAUSER, WIRTH, *Fr.* 47, 389). Krystallinisch. Löslichkeit in Wasser: RIMBACH, SCHUBERT, *Ph. Ch.* 67, 195. Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure, verdünnter Oxalsäure und in Gemischen beider: H., W. Leitfähigkeit: R., SCH. Verliert bei  $100^\circ$  6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (CL.). —  $\text{SmK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (CLEVE, *Bl.* [2] 43, 171). Weiß. Amorph.

$\text{Gd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (BENEDICKS, *Z. a. Ch.* 22, 418). Feinkrystallinisch. Verliert *Gd* bei  $110^\circ$  6 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + aq$  (BAHR, BUNSEN, *A.* 137, 10; CLEVE, HOEGLUND, *Bl.* [2] 18, 294; *Er* CLEVE, *J.* 1880, 305). a)  $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Hellrosenrotes Pulver (BA., BU.). b)  $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Rosa Krystalle (CL., H.). c)  $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Rote Krystalle (CL.). d)  $\text{Er}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Weiße Krystalle (LÖWENSTEIN, *Z. a. Ch.* 63, 113). Wasserabgabe über Schwefelsäure verschiedener Konzentration: L., *Z. a. Ch.* 63, 118. —  $\text{Er}_2\text{K}_8(\text{C}_2\text{O}_4)_7 + 12\text{H}_2\text{O}$  (CLEVE, HOEGLUND, *Bl.* [2] 18, 295). —  $\text{ErK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (CLEVE, HOEGLUND, *Bl.* [2] 18, 295). Amorph.

$\text{Yb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (NILSON, *B.* 13, 1437). Dichte und Löslichkeit: A. CLEVE, *Yb* *Z. a. Ch.* 32, 156. Löslichkeit und Leitfähigkeit: RIMBACH, SCHUBERT, *Ph. Ch.* 67, 196.

$\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (STÄHLER, *B.* 38, 2624). Gelbe Prismen. Löslich in Wasser; *Ti* unlöslich in Alkohol, Äther. Aus der wäßr. Lösung wird durch Ammoniak Titanhydroxyd gefällt; die Lösung reduziert kräftig. —  $\bullet \text{Ti}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (STÄHLER, *B.* 38, 2625). Goldglänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol. Die wäßr. Lösung scheidet beim Kochen basisches Oxalat ab. —  $\text{TiK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (ST., *B.* 38, 2626). Gleich dem Ammoniumsalz. —  $\text{TiRb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (ST., *B.* 38, 2626).  $\bullet \bullet$

$\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4) + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$  (ROSENHEIM, SCHÜTTE, *Z. a. Ch.* 26, 254). Weißer Niederschlag. —  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4) + 12\text{H}_2\text{O} = \text{O} \begin{matrix} \text{TiO} \cdot \text{O}_2\text{C} \\ \text{TiO} \cdot \text{O}_2\text{C} \end{matrix} + 12\text{H}_2\text{O}$  (R., SCH., *Z. a. Ch.* 26, 254).

Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in verdünnter Säure. —  $\bullet \text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (PÉCHARD, *Bl.* [3] 11, 30). Krystallinisch. Löslich in Wasser und Alkohol. —  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (ROSENHEIM, SCHÜTTE, *Z. a. Ch.* 26, 253). Krystallinisch. —  $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (P., *Bl.* [3] 11, 29; R., SCH., *Z. a. Ch.* 26, 252). Triklin pinakoidal (DUFET, *Z. Kr.* 27, 633). Löslich in Wasser. —  $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (P., *Bl.* [3] 11, 30; R., SCH., *Z. a. Ch.* 26, 253). Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser.  $\bullet \bullet$

$\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  (MAZZUCHELLI, PANTANELLI, *R. A. L.* [5] 18 I, 519). B. Durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf eine Lösung von Titansäure in Oxalsäure. Sehr hygroskopisch. Erleidet mit Wasser Hydrolyse.

$\bullet \text{Ti}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (ozotitanoxalsaures Natrium) (MAZZUCHELLI, *R. A. L.* [5] 18 II, 268, 349; *G.* 37 II, 545). B. Aus Natriumtitanoxalat durch Oxidation mit Wasserstoffperoxyd. Gelbrot. Sehr hygroskopisch. —  $\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (MAZZUCHELLI, *R. A. L.* [5] 18 II, 269, 349; *G.* 37 II, 545). Gelbes hygroskopisches Pulver.  $\bullet \bullet$

*Siehe Zeichenerklärung auf S. 512.*

- Zr**  $Zr(OH)(C_2O_4)_2$  (VENABLE, BASKERVILLE, *Am. Soc.* 19, 13; ROSENHEIM, FRANK, *B.* 40, 807). Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (V., B.). —  $ZrO(C_2O_4) + 4H_2O$  (R., F., *B.* 40, 807; vgl. V., B., *Am. Soc.* 19, 18). Weiß. Unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich in heißem Wasser hydrolytisch. Löslich im Überschuß des Fällungsmittels. —  $2Zr(C_2O_4)_2 + 3Zr(OH)_4$  (V., B., *Am. Soc.* 19, 13). —  $Zr(C_2O_4)_2 + 2Zr(OH)_4 + aq$  (V., B., *Am. Soc.* 19, 13; LÖWENSTEIN, *Z. a. Ch.* 63, 116; vgl. ROSENHEIM, FRANK, *B.* 40, 807). Abnahme der Dampfspannung bei Abgabe des Krystallwassers: L., *Z. a. Ch.* 63, 113, 120. —  $\bullet (NH_4)_4[Zr(C_2O_4)_4] + 6H_2O$  (MANDL, *Z. a. Ch.* 37, 273; vgl. VENABLE, BASKERVILLE, *Am. Soc.* 19, 17). Monokline Krystalle. —  $K_4[Zr(C_2O_4)_4] + 4H_2O$  (PAYKULL, *B.* 12, 1719; *J.* 1879, 241; MANDL, *Z. a. Ch.* 37, 271). Krystallinisch. —  $K_4[Zr(C_2O_4)_4] + 5H_2O$  (MANDL, *Z. a. Ch.* 37, 268; ROSENHEIM, FRANK, *B.* 40, 807). Krystallinisch.  $\bullet \bullet$  —  $ZrNa_2H_2(C_2O_4)_4 + 5H_2O$  (VENABLE, BASKERVILLE, *Am. Soc.* 19, 15). Krystallinisch. —  $Zr_2K_4H_2(C_2O_4)_7 + 8H_2O$  (V., B., *Am. Soc.* 19, 16). Krystallinisch.
- Th**  $Th_2H_2(C_2O_4)_5 + 9H_2O$  (BRAUNER, *C.* 1898 I, 918; *Soc.* 73, 977). —  $Th(C_2O_4)_2 + 6H_2O$  (CHYDENIUS, *J.* 1863, 197; CLEVE, *Bl.* [2] 21, 122; BRAUNER, *Soc.* 73, 983). Unlöslich in Wasser; Löslichkeit in Ammoniumoxalatlösung und in n-Schwefelsäure: B. Abnahme der Dampfspannung bei Abgabe des Krystallwassers: LÖWENSTEIN, *Z. a. Ch.* 63, 116, 120. —  $Th_2(C_2O_4)_3Cl_2 + 5H_2O$  (WYROUBOW, VERNEUIL, *A. ch.* [8] 6, 492). Krystallinisch. —  $Th_2(C_2O_4)_3Cl_2 + 9H_2O$  (KOHLSCHÜTTER, *B.* 34, 3633). Krystallinisch. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. —  $Th_7(C_2O_4)_2(NO_3)_{24} + 48H_2O$  (ANGELUCCI, *R. A. L.* [5] 18 I, 527). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Kochen der wäßr. Lösung scheidet sich Thoriumoxalat ab. —  $Th_2(NH_4)_2(C_2O_4)_5 + 7H_2O$  (BRAUNER, *Soc.* 73, 960, 980). Amorph-kolloidal oder krystallinisch. —  $\bullet Th(NH_4)_2(C_2O_4)_4 + aq$  (BRAUNER, *C.* 1898 I, 918; *Soc.* 73, 956). Krystallinisch. —  $ThNa_4(C_2O_4)_4 + 6H_2O$  (ROSENHEIM, SAMTER, DAVIDSOHN, *Z. a. Ch.* 35, 438). Weiße Krystallkrusten. Zersetzt sich in Wasser. —  $ThK_4(C_2O_4)_4 + 4H_2O$  (CLEVE, *Bl.* [2] 21, 122; R., S., D., *Z. a. Ch.* 35, 438). Weiße Krystallkrusten. Zersetzt sich in Wasser.  $\bullet \bullet$
- Sn**  $SnC_2O_4$  (HAUSMANN, LÖWENTHAL, *A.* 89, 104). Weißes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in kaltem und heißem Wasser. Dichtebestimmungen: CLARKE, *B.* 12, 1399. —  $\bullet Sn(NH_4)_2(C_2O_4)_2 + H_2O$  (HAUSMANN, LÖWENTHAL, *A.* 89, 106; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 95, 195). Krystallinisch. —  $SnK_2(C_2O_4)_2 + H_2O$  (H., L., *A.* 89, 105; R., *Ann. d. Physik* 95, 193). Triklin pinakoidal (R.).  $\bullet \bullet$   
 $K_4[Sn_2(C_2O_4)_7] + 5H_2O$  (ROSENHEIM, PLATSCH, *Z. a. Ch.* 20, 309; vgl. PÉCHARD, *Bl.* [3] 11, 30). Krystallinisch. Löslich in Wasser. Sehr beständig. —  $Ba_2[Sn(C_2O_4)_4] + 8H_2O$  (R., PL., *Z. a. Ch.* 20, 313; vgl. PÉCHARD, *Bl.* [3] 11, 30). Nadel förmige Krystalle. Unlöslich in Wasser.
- Pb**  $PbC_2O_4$  (vgl. WINKELBLECH, *A.* 13, 167). Sehr wenig löslich in Wasser. Löslichkeit zwischen  $15,8^\circ$  und  $22^\circ$ : KOHLRAUSCH, *Ph. Ch.* 64, 168. 1 Liter gesättigte Lösung enthält bei  $18^\circ$  0,0016 g (KOHLRAUSCH, *Ph. Ch.* 50, 356; 64, 168), bei  $20^\circ$  0,0018 g (BÖTTGER, *Ph. Ch.* 46, 605), bei  $25^\circ$  0,0018–0,0025 g (BÖTTGER, *C.* 1907 II, 1658). Elektrisches Leitvermögen: BÖTTGER, *Ph. Ch.* 46, 586. Verhalten gegenüber wäßr. Alkalichlorid- und -sulfatlösung: CANTONI, MAURI, *Bl.* [4] 3, 929. Zerfällt beim Erhitzen in  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $Pb_2O$  (PELOUZE, *A.* 42, 209; MAUMENÉ, *Bl.* [2] 13, 194). —  $PbC_2O_4 + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$  (PELOUZE, *A.* 42, 207). —  $PbC_2O_4 + 2PbO$  (PELOUZE, *A.* 42, 206). Glänzende Blättchen. —  $3PbC_2O_4 + 7PbO + aq$  (?) (STRÖMHOLM, *Z. a. Ch.* 38, 447). Weiße nadelförmige Mikrokrystalle. —  $PbC_2O_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2PbO + H_2O$  (PELOUZE, *A.* 42, 206). Krystallinisch. Zersetzung in der Wärme: PELOUZE, *A.* 42, 211. —  $PbK_2(C_2O_4)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (REIS, *B.* 14, 1174).
- V**  $\bullet V(NH_4)_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$  (PICCINI, BRIZZI, *Z. a. Ch.* 19, 400; BÜLTEMANN, *Z. El. Ch.* 10, 142). Grüne Krystalle. —  $VK_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$  (P., BR., *Z. a. Ch.* 19, 402; BÜ., *Z. El. Ch.* 10, 142). Grüne Krystalle.  $\bullet \bullet$  —  
 $VO(C_2O_4) + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$  (KOPPEL, GOLDMANN, *Z. a. Ch.* 36, 285). Blaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser. —  $\bullet 2VO(C_2O_4) + (NH_4)_2C_2O_4 + 6H_2O$  (K., G., *Z. a. Ch.* 36, 283). Grünlichblaue Kryställchen. Leicht löslich in Wasser. —  $2VO(C_2O_4) + Na_2C_2O_4 + 8\frac{1}{2}H_2O$  (K., G., *Z. a. Ch.* 36, 287). Blaue Krystalle. Schwer löslich in Wasser. —  $2VO(C_2O_4) + K_2C_2O_4 + 4H_2O$  (K., G., *Z. a. Ch.* 36, 286). Blaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser.  $\bullet \bullet$   
 $\bullet (NH_4)_2[VO_2(C_2O_4)_2] + 2H_2O$  (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 4, 368; vgl.: DITTE, *C. r.* 102, 1019; *A. ch.* [6] 13, 265). Gelbe Krystalle. Überführungszahl und elektrische Leitfähigkeit:

*Siehe Zeichenerklärung auf S. 512.*

R., *Z. a. Ch.* 11, 235; KOPPEL, *Z. a. Ch.* 21, 17. —  $\text{Na}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 3 \text{H}_2\text{O}$  (R., *Z. a. Ch.* 4, 368). Gelbe Krystalle. Rhombisch bipyramidal (SACHS, *Z. Kr.* 34, 168). Leitfähigkeit: KOPPEL, *Z. a. Ch.* 21, 17. —  $\text{K}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 3 \text{H}_2\text{O}$  (R., *Z. a. Ch.* 4, 368; vgl. HALBERSTADT, *Fr.* 22, 3). Gelbe Krystalle. Leitfähigkeit: R., *Z. a. Ch.* 11, 236; KOPPEL, *Z. a. Ch.* 21, 17. —  $\text{Ba}_3[\text{VO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 15 \text{H}_2\text{O}$  (R., *Z. a. Ch.* 21, 16; vgl. *Z. a. Ch.* 11, 236). Gelb. Krystallinisch. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. ● ●

$\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$  (?) (GAIN, *A. ch.* [8] 14, 269). B. Durch Auflösen von  $\text{V}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  in einer konz. Oxalsäurelösung und Eindampfen der Flüssigkeit. Grünlichblaue Krystalle.

●  $(\text{NH}_4)_6[\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] + 3 \text{H}_2\text{O}$  (RUSS, *Z. a. Ch.* 31, 66). Krystallinisch. Wird durch **Nb** Wasser zersetzt. Elektrische Leitfähigkeit: R. —  $\text{Na}_6[\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] + 8 \text{H}_2\text{O}$  (RUSS, *Z. a. Ch.* 31, 64). Krystallinisch. Elektrische Leitfähigkeit: R. —  $\text{K}_6[\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] + 4 \text{H}_2\text{O}$  (RUSS, *Z. a. Ch.* 31, 55). Krystallinisch. Verliert 2 Mol. Wasser bei 60–65°, wird bei 150° wasserfrei. Elektrische Leitfähigkeit: R. —  $\text{Rb}_6[\text{Nb}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] + 4 \text{H}_2\text{O}$  (RUSS, *Z. a. Ch.* 31, 67). Krystallinisch. Elektrische Leitfähigkeit: R. ● ●

$\text{Sb}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (PÉLIGOT, *A. ch.* [3] 20, 291; SOUCHAY, LENSSEN, *A.* 105, 249; **Sb** SVENSSSEN, *B.* 3, 314; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 20, 293; vgl. SLATER, *J.* 1856, 446; BEHRENS, *Fr.* 30, 163). Krystallinisch. Zersetzt sich auf Zusatz verdünnter Alkalien oder durch Kochen mit Wasser. — ●  $(\text{NH}_4)_3[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (SOV., *L.* A. 105, 252; RO., *Z. a. Ch.* 20, 297). Krystallinisch. —  $(\text{NH}_4)_3[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + (\text{NH}_4)\text{HC}_2\text{O}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  (RO., *Z. a. Ch.* 20, 304; vgl. SV., *B.* 3, 314). —  $\text{Na}_3[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 5 \text{H}_2\text{O}$  (SOV., *L.* A. 105, 252; RO., *Z. a. Ch.* 20, 296; vgl. SV., *B.* 3, 314). Krystallinisch. —  $\text{K}_3[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + aq$  (BUSSY, *Journ. Pharm. et Chim.* 24, 616; A. 29, 314; RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 93, 55; SOUCHAY, LENSSEN, *A.* 105, 250; SVENSSSEN, *B.* 3, 314; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 20, 295). a)  $\text{K}_3[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3 \text{H}_2\text{O}$  (B.; SV.; vgl. PÉLIGOT, *A. ch.* [3] 20, 291). b)  $\text{K}_3[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 4 \text{H}_2\text{O}$  (WAGNER, *B.* 22 Ref. 288; RO.). Krystallinisch. Elektrische Leitfähigkeit: RO. c)  $\text{K}_3[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (RAM.). Rhombisch bipyramidal. d)  $\text{K}_3[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 6 \text{H}_2\text{O}$  (SOV., *L.*). Verliert beim Trocknen 3 Mol. Wasser. —  $\text{K}_3[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 2 \text{KHC}_2\text{O}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$  (SVENSSSEN, *B.* 3, 314; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 20, 304). ● ● — ●  $\text{Sb}_4(\text{NH}_4)_{10}(\text{C}_2\text{O}_4)_{11} + 2 \text{H}_2\text{O}$  (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 93, 64). Rhombisch bipyramidal. Zersetzt sich mit Wasser. —  $\text{Sb}_4\text{Na}_{10}(\text{C}_2\text{O}_4)_{11} + 15 \text{H}_2\text{O}$  (RA., *Ann. d. Physik* 95, 181). Monoklin prismatisch. Zersetzt sich mit Wasser. —  $\text{Sb}_4\text{K}_{10}(\text{C}_2\text{O}_4)_{11} + 7$  oder  $28 \text{H}_2\text{O}$  (RA., *Ann. d. Physik* 93, 55; RO., *Z. a. Ch.* 20, 297). Monoklin prismatisch (RAMMELSBERG). Zersetzt sich mit Wasser. ● ● — ●  $\text{NH}_4[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 6 \text{H}_2\text{O}$  (RO., *Z. a. Ch.* 20, 300; vgl. SV., *B.* 3, 314). Krystallinisch. Sehr unbeständig gegen Wasser. —  $\text{NH}_4[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + (\text{NH}_4)\text{HC}_2\text{O}_4 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (RO., *Z. a. Ch.* 20, 305). —  $4 \text{NH}_4[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 16 \text{H}_2\text{O}$  (SV., *B.* 3, 314; vgl. RO., *Z. a. Ch.* 20, 303). —  $\text{K}[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{H}_2\text{O}$  (RO., *Z. a. Ch.* 20, 300; vgl. SV., *B.* 3, 314). Krystallinisch. Sehr unbeständig gegen Wasser. —  $\text{K}[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + \text{KHC}_2\text{O}_4 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (SV., *B.* 3, 314; vgl. RO., *Z. a. Ch.* 20, 303). ● ● —  $\text{Na}_2[\text{Sb}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$  (RO., *Z. a. Ch.* 20, 299). Triklin (SACHS, *Z. Kr.* 34, 169). Zersetzt sich mit Wasser. —  $3 \text{SbF}_3 + 4(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (ROSENHEIM, GRÜNBAUM, *Z. a. Ch.* 61, 200). Große durchsichtige Krystalle. —  $3 \text{SbF}_3 + 2 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (RO., GR., *Z. a. Ch.* 61, 200). Krystallinisch. Aus Wasser unzersetzt umkrystallisierbar. —  $\text{SbF}_3 + \text{K}_3\text{SbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$  (RO., GR., *Z. a. Ch.* 61, 200). Krystallnadeln. In Wasser beständig.

$2 \text{SbCl}_5 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (ROSENHEIM, STELLMANN, *B.* 34, 3382; ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* 35, 1118). B. Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. Oxalsäure in eine stark gekühlte Lösung von 2 Mol.-Gew. Antimonpentachlorid in Chloroform. Krystallinischer Niederschlag. Hygroskopisch. Geht beim Erwärmen in Chloroform-Lösung in  $(\text{SbCl}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  über. —  $(\text{SbCl}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  (ANSCHÜTZ, EVANS, *A.* 239, 293; RO., *St.* B. 34, 3381; RO., *L.* B. 35, 1119). B. Durch Erwärmen der Verbindung  $2 \text{SbCl}_5 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  mit Chloroform. Tafeln. F: 148,5–149° (A., E.). Wird von warmem Wasser unter Abscheidung von Oxalsäure zerlegt (A., E.).

$\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + aq$  (SCHWARZENBERG, *A.* 64, 126; SOUCHAY, LENSSEN, *A.* 105, 246; **Bi** MUIR, *J.* 1878, 293; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 20, 305; VANINO, HAUSER, *Z. a. Ch.* 28, 218; VANINO, HARTL, *J. pr.* [2] 74, 150; VANINO, ZUMBUSCH, *B.* 41, 3997; vgl. ALLAN, *Am. Soc.* 25, 724). Weißes Krystallpulver. —  $\text{Bi}(\text{OH})(\text{C}_2\text{O}_4) + aq$  (HEINTZ, *Ann. d. Physik* 63, 90; SOUCHAY, LENSSEN, *A.* 105, 249; HEINTZ, KLOSS, *A.* 111, 205; ALLAN, *Am. Soc.* 25, 724; VANINO, ZUMBUSCH, *B.* 41, 3997; vgl. MUIR, *J.* 1878, 293). —  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  (TANATAR, *Z. a. Ch.* 27, 437; vgl. V., *Z.* B. 41, 3998). —  $3 \text{Bi}_2\text{O}_3 + 2 \text{C}_2\text{O}_3$  (ALLAN, *Am. Soc.* 25, 725). —  $\text{Bi}(\text{NH}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$  (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 20, 307; vgl. SOUCHAY, LENSSEN, *A.* 105, 248). Krystallinisch. — ●  $\text{Bi}(\text{NH}_4)(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  (ALLAN, PHILLIPS, *Am. Soc.*

25, 729). Krystallinisch. —  $BiK(C_2O_4)_2 + H_2O$  (SVENSSSEN, *B.* 3, 314). —  $BiK(C_2O_4)_2 + 5 H_2O$  (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 20, 306; ALLAN, DE LURY, *Am. Soc.* 25, 728; vgl. SOUCHAY, LENSSEN, *A.* 105, 247). Krystallinisch. ● ●

- Cr**  $CrC_2O_4 + H_2O$  (MOISSAN, *C. r.* 92, 1052; *A. ch.* [5] 25, 418). *B.* Durch Lösen von Chromoacetat in Oxalsäure und 15 Minuten langes Kochen in einer Kohlensäureatmosphäre. Gelbes krystallinisches Pulver. Ziemlich beständig.
- Chromo**  $[(NH_4)_2Cr_2(C_2O_4)_3 + 5 NH_3 + 14 H_2O]$  (?) (E. A. WERNER, *Soc.* 85, 1441). *B.* Durch Auflösen von Chromioxalat  $Cr_2(C_2O_4)_3$  (Chromoxalsäure) in konz. Ammoniak und Füllen mit Alkohol. Dunkelpurpurnes mikrokristallinisches Pulver. Unbeständig.
- Chromi**  $Cr_2(C_2O_4)_3 + aq$  (LAPRAIK, *J. pr.* [2] 47, 312; E. A. WERNER, *Soc.* 85, 1439; WYROUBOW, *C.* 1901 I, 1362; *Bl.* [3] 27, 667; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* 28, 340; vgl. ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 11, 201; FAKTOR, *C.* 1905 I, 1224). a)  $Cr_2(C_2O_4)_3 + 25 H_2O$  (WY.; R., C.). *B.* Durch Umsetzung einer 10–15%igen Lösung eines Chromisalzes mit einer kalten Lösung von 3 Mol. Alkalioxalat. Violette Krystalle. Monoklin mit triklinem Habitus. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Wenig beständig. Verliert an der Luft oder durch Behandlung mit Alkohol nach WYROUBOW 13, nach ROSENHEIM und COHN 9 Mol. Wasser; beim Erwärmen auf 110° nach WYROUBOW 21, nach ROSENHEIM und COHN 19 Mol. Wasser. b)  $Cr_2(C_2O_4)_3 + 12$  oder  $16 H_2O$  (WY.; R., C.). *B.* Aus dem 25-Hydrat durch Liegenlassen an der Luft oder Behandeln mit Alkohol. Graue Nadeln. Unlöslich in Wasser. In trockenem Zustande ziemlich beständig. Verliert beim Erhitzen auf 110° 10 Mol. Wasser (R., C.). c)  $Cr_2(C_2O_4)_3 + 6 H_2O$  (L.). *B.* Durch Eindunsten einer oxalsäuren Lösung von Chromtrioxid über Schwefelsäure. Schwarze zerfließliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Wird durch Erhitzen auf 110° wasserfrei und grün. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung: L. d)  $Cr_2(C_2O_4)_3 + 4\frac{1}{2} H_2O$  (E. A. WE.). *B.* Aus frisch gefälltem Chromhydroxyd und einer heißen, wäßr. Oxalsäurelösung. Dunkelgrün. Amorph. Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser zu einer purpurnen Lösung; löslich in Alkohol, daraus durch Äther fällbar. Die wäßr. Lösung zeigt die Oxalsäurereaktion nicht und wird durch überschüssiges kaltes Alkali nicht gefällt; sie reagiert stark sauer. WERNER schreibt der Verbindung die Formel  $H_2Cr_2(C_2O_4)_3(OH)_5 + 4 H_2O$  zu. Beim Kochen mit Kaliumoxalat entsteht das rote Kaliumchromoxalat neben einem dunkelblauen Salz. —  $[(H_2N)_4Cr(OH)_2Cl]C_2O_4$  (PFEIFFER, *B.* 38, 3596). Violette Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $[(H_2N)_4Cr(C_2O_4)]Cl$  (PFEIFFER, *B.* 38, 3598). Orangefarbene glänzende Blättchen. —  $[(H_2N)_4Cr(C_2O_4)]Br + \frac{1}{2} H_2O$  (PFEIFFER, *B.* 38, 3597). Orangefarbene Blättchen. —  $[(H_2N)_4Cr(C_2O_4)]I + H_2O$  (PF., *B.* 38, 3597). Orangerote Krystalle. —  $[(H_2N)_4Cr(C_2O_4)]NO_3 + H_2O$  (PF., *B.* 38, 3599). Orangerote Krystalle. ● ● —  $[Cr(NH_3)_5Cl]C_2O_4$  (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 20, 143). Karmoisinrote Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $[Cr(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 + 4 H_2O$  (J., *J. pr.* [2] 30, 28). Gelbe Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. Verliert das Wasser neben konz. Schwefelsäure nicht und zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100° —  $[Cr_2(O_4H)_2(NH_3)_2](C_2O_4)_2(C_2O_4H)_4$  (saures Rhodoschromoxalat) (J., *J. pr.* [2] 45, 272; vgl.: J., *Z. a. Ch.* 16, 195; PFEIFFER, *Z. a. Ch.* 29, 129; 58, 279). Karmoisinrote Krystalle. Löslich in kaltem Wasser. —  $(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3] + 3 H_2O$  (E. MITSCHERLICH, Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl. Bd. II [Berlin 1847], S. 755; BERLIN, vgl. *Berzelius' Lehrb. d. Chem.* 5. Aufl., Bd. III, S. 1089; *Berzelius' Jahresber.* 24, 248; *Gmel.-Kraut* 3, Abt. 1, 471; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 11, 203; WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839). Blau. Monoklin prismatisch (RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* 93, 51; WYROUBOW). Löslich in  $1\frac{1}{2}$  Tln. Wasser von 15° (BERLIN). Elektrische Leitfähigkeit: KOPPEL, *Z. a. Ch.* 21, 17. —  $Li_3[Cr(C_2O_4)_3] + 5\frac{1}{2} H_2O$  (WY., *C.* 1900 II, 839). Triklin. Krystallisiert bei Temperaturen über 15°. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Li_3[Cr(C_2O_4)_3] + 8\frac{1}{2} H_2O$  (WY., *C.* 1900 II, 839). Krystallisiert bei Temperaturen unter 15°. Sehr zerfließlich. Verliert an der Luft  $4\frac{1}{2} H_2O$  und wird dabei grün. —  $Na_3[Cr(C_2O_4)_3] + 4\frac{1}{2} H_2O$  (E. MITSCHERLICH, Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl., Bd. II [Berlin 1847], S. 755; BERLIN, vgl. *Berzelius' Lehrb. d. Chem.*, 5. Aufl., Bd. III, S. 1089; *Berzelius' Jahresber.* 24, 248; *Gmel.-Kraut* 3, Abt. 1, 672; RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* 93, 51; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 11, 203; WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839). Blaue Krystalle. Monoklin prismatisch (RA.; SCHABUS, *J.* 1854, 393; W.). Elektrische Leitfähigkeit: KOPPEL, *Z. a. Ch.* 21, 17. —  $Na_3(NH_4)_2[Cr(C_2O_4)_3] + 7 H_2O$  (WY., *C.* 1900 II, 839). Monoklin prismatisch. Verliert bei 110° 6 Mol.  $H_2O$ , den Rest beim Zerfall. —  $K_3[Cr(C_2O_4)_3] + 3 H_2O$  (GRAHAM, *A.* 29, 9; CROFT, *Philos. Magazine* [3] 21, 197; *J. pr.* [1] 27, 431; WABINGTON, *Philos. Magazine* [3] 21, 202; MALAGUTI, *C. r.* 18, 458; *J. pr.* [1] 29, 296; BERLIN, vgl. *Berzelius' Lehrb. d. Chem.*, 5. Aufl., Bd. III, S. 1087; *Berzelius' Jahresber.* 24, 246; *Gmel.-Kraut* 3, Abt. 1, 647; E. A. WERNER, *Soc.* 51, 383; LAPRAIK, *J. pr.* [2] 47, 307; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 11, 208; WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839). In auffallendem Lichte schwarze, in durchfallendem Lichte blaue Krystalle. Monoklin prismatisch (BERLIN; RAMMELSBURG, *Ann.*

*Siehe Zeichenerklärung auf S. 512.*

*d. Physik* 93, 50; SCHABUS, *J.* 1854, 392; WYROUBOW). Löslich in 5 Tln. Wasser von 15° (BERLIN). Absorptionsspektrum der Krystalle und ihrer wäbr. Lösung: LAPRAIK. Atom- magnetismus: WIEDEMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 32, 459. Elektrische Leitfähigkeit: KISTIAKOWSKY, *Ph. Ch.* 6, 100; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 11, 240; KOPPEL, *Z. a. Ch.* 21, 17. —  $K_3(NH_4)_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 + 5 H_2O$  (LAPRAIK, *J. pr.* [2] 47, 309). Leicht löslich in Wasser. Absorptionsspektrum der Krystalle und ihrer Lösung: LAPRAIK. —  $K_5Na_{19}[Cr(C_2O_4)_3]_6 + 32 H_2O$  (WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839; vgl.: E. A. WERNER, *Soc.* 51, 385; KEHRMANN, PICKERS- GILL, *Z. a. Ch.* 4, 135). Schwarzgrüne Krystalle. Pseudoregular, wie das entsprechende Aluminiumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser (WERNER). —  $Rb_3[Cr(C_2O_4)_3] + 3 H_2O$  (WY., *C.* 1900 II, 839). Verliert erst bei 140° sein ganzes Wasser. —  $Rb_3Na_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 + 7 H_2O$  (WY., *C.* 1900 II, 839). Monoklin prismatisch. Gibt bei 110° 6 Mol.  $H_2O$ , bei 160° den Rest ab. —  $Ag_3[Cr(C_2O_4)_3] + aq$  (L., *J. pr.* [2] 47, 309). Absorptionsspektrum der wäbr. Lösung: L. Elektrische Leitfähigkeit und relative Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen: KISTIAKOWSKY, *Ph. Ch.* 6, 100; *R.* 33, 605; *C.* 1902 I, 11. —  $Ca_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 + 18 H_2O$  (BERLIN, vgl. Berzelius' Lehrb. d. Chem., 5. Aufl., Bd. III, S. 1089; *Berzelius' Jahresber.* 24, 249; *Gmel.-Kraut* 3, Abt. 1, 688). Rosenrote Blättchen. —  $Ca_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 + 36 H_2O$  (REECE, *C. r.* 21, 1116). Dunkelviolette Nadeln. —  $CaK[Cr(C_2O_4)_3] + 3 H_2O$  (E. A. WERNER, *Soc.* 51, 387; vgl. ROSENHEIM, PLATSCH, *Z. a. Ch.* 21, 12). Schwarze Nadeln, die im durch- fallenden Lichte blau sind. Beständig gegen Wasser. —  $CaK[Cr(C_2O_4)_3] + 4 H_2O$  (HART- LEY, *B.* 6, 1425; E. A. WERNER, *Soc.* 51, 386; vgl. Ro., *Pl.*, *Z. a. Ch.* 21, 12). Dunkelgrüne pleochroitische Krystalle mit grünem Flächenschimmer. Wird durch heißes Wasser zersetzt (WERNER). Absorptionsspektrum der heißen konz. Lösung: LAPRAIK, *J. pr.* [2] 47, 309. —  $Sr_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 + 12 H_2O$  (CLARKE, *B.* 14, 1640). Mattgrüne Nadeln. —  $Sr_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 + 18 H_2O$  (REECE, *C. r.* 21, 1116). —  $Sr(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] + 5 H_2O$  (Ro., *Pl.*, *Z. a. Ch.* 21, 9). Blaugüne Nadeln. —  $SrK[Cr(C_2O_4)_3] + 4 H_2O$  (Ro., *Pl.*, *Z. a. Ch.* 21, 12). Blaue Nadeln. —  $SrK[Cr(C_2O_4)_3] + 6 H_2O$  (CLARKE, *B.* 14, 1641). Schwarzgrüne Krystall- kruste.  $D^{25}_D$ : 2,155. —  $Ba_3[Cr(C_2O_4)_3]_2$  (REECE, *C. r.* 21, 1116; CLARKE, KEBLER, *B.* 14, 36; CLARKE, *B.* 14, 1639; E. A. WERNER, *Soc.* 51, 388; ROSENHEIM, PLATSCH, *Z. a. Ch.* 21, 9). Absorptionsspektrum der heißen Lösung: LAPRAIK, *J. pr.* [2] 47, 309. a) Wasser- freies  $Ba_3[Cr(C_2O_4)_3]_2$  (CLARKE).  $D^{25}_D$ : 2,570. b)  $Ba_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 + 6 H_2O$  (CLARKE). Grün.  $D^{25}_D$ : 2,454. c)  $Ba_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 + 7 H_2O$  (CLARKE, KEBLER; vgl. CLARKE). Grün.  $D^{25}_D$ : 2,896. d)  $Ba_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 + 8 H_2O$  (WERNER; vgl. CLARKE). e)  $Ba_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 + 12 H_2O$  (REECE; CLARKE, KEBLER; CLARKE). Dunkelgrün.  $D^{25}_D$ : 2,372 (CL., K.; CL.). f)  $Ba_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 + 14 H_2O$  (ROSENHEIM, PLATSCH). Blaugrün. g)  $Ba_3[Cr(C_2O_4)_3]_2 + 18 H_2O$  (REECE). Dunkelviolett. Löslich in 30 Tln. heißem Wasser. —  $BaK[Cr(C_2O_4)_3] + 2$  oder  $3 H_2O$  (CLARKE, *B.* 14, 1641; ROSENHEIM, PLATSCH, *Z. a. Ch.* 21, 11). 'Blaugüne Nadeln. —  $Cd(NH_4)[Cr(C_2O_4)_3] + 10 H_2O$  (Ro., *Pl.*, *Z. a. Ch.* 21, 10). Tiefblaue Krystalle. —  $[Cr(NH_3)_3][Cr(C_2O_4)_3] + 3 H_2O$  (PFEIFFER, BASCI, *A.* 346, 46). Dunkelgrüne Blättchen. ● —  $NH_4[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] + 2$  und  $3 H_2O$  (BERLIN, vgl. Berzelius' Lehrb. d. Chem., 5. Aufl., Bd. III, S. 1089; *Berzelius' Jahresber.* 24, 248; *Gmel.-Kraut* 3, Abt. 1, 472; ROSEN- HEIM, *Z. a. Ch.* 11, 209; vgl. ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* 28, 339). B. Scheidet sich aus einer Lösung, die auf 3 Mol. Chromoxalsäure  $Cr_2(C_2O_4)_3$  1 Mol. Ammoniumoxalat enthält, nach einigen Tagen aus (R.). Granatrote Krystalle. —  $Na[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] + 5 H_2O$  (Ro., *Z. a. Ch.* 11, 209; Ro., *C.*, *Z. a. Ch.* 28, 339). —  $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] + 3 H_2O$  (CROFT, *Philos. Magazine* [3] 21, 197; *J. pr.* [1] 27, 434; MALAGUTI, *C. r.* 18, 458; *J. pr.* [1] 20, 296; BERLIN, Berzelius' Lehrb. d. Chem., 5. Aufl., Bd. III, S. 1088; *Berzelius' Jahresber.* 24, 247; *Gmel.-Kraut* 3, Abt. 1, 649; E. A. WERNER, *Soc.* 53, 405, 602; LAPRAIK, *J. pr.* [2] 47, 315; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 11, 209; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* 28, 338). Dunkelrot (CR.). Monoklin prismatisch (SCHABUS, *J.* 1854, 392; vgl. MILLER, *Philos. Magazine* [3] 21, 201). Absorptionsspektrum der Lösung: LAPRAIK. Elektrische Leitfähigkeit: Ro., *Z. a. Ch.* 11, 242; KOPPEL, *Z. a. Ch.* 21, 17. ● —  $NH_4[Cr(C_2O_4)_3(NH_3)_2] + 3 H_2O$  (E. A. WERNER, *Soc.* 53, 409; vgl. ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* 28, 339). B. Durch Behandeln des roten Ammoniumsalses  $NH_4[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] + 2$  oder  $3 H_2O$  (s. o.) mit konz. Ammoniak. Über das entsprechende Kaliumsalz s.: E. A. WERNER, *Soc.* 53, 409; ROSENHEIM, COHN, *Z. a. Ch.* 28, 340 Anm. —  $[Cr(C_2O_4)(NH_3)_4][Cr(C_2O_4)_2(NH_3)_2] + 3 H_2O$  (PFEIFFER, BASCI, *A.* 346, 48). Orangerote Schüppchen. ● —  $(NH_4)_2Cr_4(C_2O_4)_4(OH)_5 + 2 H_2O$  (E. A. WERNER, *Soc.* 85, 1441). B. Durch Abdampfen einer ammoniakalischen Lösung von Chromi- hydroxyd in Oxalsäure. Dunkelgrün. Amorph. Leicht löslich in Wasser zu einer neutralen Lösung. —  $K_2[Cr(C_2O_4)_2(OH)](+aq)$  (E. A. W., *Soc.* 53, 407, 609; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 11, 206; vgl. E. A. W., *Soc.* 85, 1441). B. Durch Versetzen einer Lösung von 1 Mol. des roten Kaliumsalzes  $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] + 3 H_2O$  (s. o.) mit 2 Mol. Kalilauge und Füllen mit Alkohol (W.). Dunkelgrünes Krystallpulver. Die wäbr. Lösung reagiert schwach alkalisch (W.). —  $K_4Cr_4(C_2O_4)_4(OH)_4$  (E. A. W., *Soc.* 85, 1441). B. Wird aus der mit Kalilauge ver- setzten Lösung von Chromoxalsäure  $Cr_2(C_2O_4)_3$  (S. 522) durch Alkohol gefällt. Dunkelgrün. Amorph. Löslich in Wasser unter Bildung einer neutralen Lösung.

*Steh. Zeichenerklärung auf S. 512.*

- Mo**  $MoC_2O_4, 2 MoBr_3 + 4 H_2O$  (ATTERBERG, *J.* 1872, 262). Dunkelgelb. Krystallinisch. ●  $[2(NH_4)HC_2O_4, Mo_2O_3(OH)_4] + 2 H_2O$  (BAILLACHE, *Bl.* [3] 33, 440; vgl. *C. r.* 135, 864). B. Durch Umsetzung einer durch roten Phosphor reduzierten Lösung von Ammoniummolybdat in Salzsäure mit Ammoniumoxalat. Rote Krystalle. Beständigste Form; daneben existieren weniger beständige von etwas anderer Zusammensetzung. —  $[2KHC_2O_4, Mo_2O_3(OH)_4] + 2 H_2O$  (B., *Bl.* [3] 33, 440; vgl. *C. r.* 135, 862). Rote Krystalle, daneben oft weniger beständige von etwas anderer Zusammensetzung. ● ●
- $H_2[MoO_3(C_2O_4)] + 1$  oder  $2 H_2O$  (PÉCHARD, *C. r.* 108, 1053; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 4, 362; vgl.: R., *Z. a. Ch.* 11, 230; GROSSMANN, KRÄMER, *B.* 36, 1610; RIMBACH, NEIZERT, *Z. a. Ch.* 52, 401, 405). B. Durch Sättigen einer Oxalsäurelösung mit Molybdänsäure. Monoklin prismatisch (DUFET, *Z. Kr.* 20, 279). Überführungszahlen und elektrisches Leitvermögen: R., *Z. a. Ch.* 11, 228. Affinitätskonstante: R. —  $(NH_4)H[MoO_3(C_2O_4)] + H_2O$  (R., *Z. a. Ch.* 4, 367). B. Durch Sättigen von saurem Ammoniumoxalat mit Molybdänsäure. Krystallkrusten. Schwer löslich in Wasser. Überführungszahlen: R., *Z. a. Ch.* 11, 233. —  $(NH_4)_2[MoO_3(C_2O_4)] + H_2O$  (R., *Z. a. Ch.* 4, 363). B. Durch Sättigen von neutralem Ammoniumoxalat mit Molybdänsäure. Weiße Nadeln. Löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 41, 46. —  $Na_2[MoO_3(C_2O_4)] + 3$  und  $5 H_2O$  (PÉCHARD, *C. r.* 108, 1054; ROSENHEIM, ITZIG, *Z. a. Ch.* 21, 15). Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: GROSSMANN, KRÄMER, *Z. a. Ch.* 41, 45. —  $Na(NH_4)[MoO_3(C_2O_4)] + 2 H_2O$  (R., *Z. a. Ch.* 4, 366). B. Durch Einw. von 1 Mol. saurem Ammoniumoxalat auf 1 Mol. einer Schmelze von Natriumdihydroxyd. Monoklin prismatisch (SACHS, *Z. Kr.* 34, 167). Elektrische Leitfähigkeit: R., *Z. a. Ch.* 41, 46. —  $KH[MoO_3(C_2O_4)] + H_2O$  (R., *Z. a. Ch.* 4, 368; BAILLACHE, *C. r.* 135, 863). Krusten. Schwer löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: R., *Z. a. Ch.* 11, 234; KOPPEL, *Z. a. Ch.* 21, 17. —  $K_2[MoO_3(C_2O_4)] + H_2O$  (R., *Z. a. Ch.* 4, 365). Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: R., *Z. a. Ch.* 11, 233; KOPPEL, *Z. a. Ch.* 21, 17; GROSSMANN, KRÄMER, *Z. a. Ch.* 41, 45. —  $Ag_2[MoO_3(C_2O_4)]$  (PÉCHARD, *C. r.* 108, 1054). Gelbe Krystalle. —  $Ba[MoO_3(C_2O_4)]$  (P., *C. r.* 108, 1054). Krystallinisch. —  $Ba[MoO_3(C_2O_4)] + 3\frac{1}{2} H_2O$  (ROSENHEIM, ITZIG, *Z. a. Ch.* 21, 16). Krystallinisch. ● ● — ●  $H_2[Mo_2O_6(C_2O_4)] + 2\frac{1}{2} H_2O$  (ROSENHEIM, BERTHEIM, *Z. a. Ch.* 34, 436; vgl.: GROSSMANN, KRÄMER, *B.* 36, 1610; RIMBACH, NEIZERT, *Z. a. Ch.* 52, 401, 405). B. Man dampft die Lösung von 1 Mol. Oxalsäure und 2 Mol. Molybdänsäuredihydrat auf dem Wasserbade bis zur Sirupkonsistenz ein, fügt ihr  $\frac{1}{3}$  Vol. konz. Salpetersäure hinzu und läßt sie über konz. Schwefelsäure stehen. Weiß. Mikrokrystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser; löslich in Alkohol; unlöslich in Äther und Benzol. —  $(NH_4)_2[Mo_2O_6(C_2O_4)]$  (R., *Z. a. Ch.* 4, 363). Krystallkrusten. Sehr wenig löslich in Wasser. Überführungszahlen und elektrische Leitfähigkeit: R., *Z. a. Ch.* 11, 234. —  $Na_2[Mo_2O_6(C_2O_4)] + 6 H_2O$  (ROSENHEIM, ITZIG, *Z. a. Ch.* 21, 16). Mikrokrystallinisch. —  $K_2[Mo_2O_6(C_2O_4)]$  (R., *Z. a. Ch.* 4, 365). Krusten. Sehr wenig löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: GROSSMANN, KRÄMER, *Z. a. Ch.* 41, 48. ● ●
- $[(NH_4)_2C_2O_4, MoO_4]$  (ozomolybdänoxalsäures Ammonium) (MAZZUCHELLI, *R. A. L.* [5] 18 II, 259). B. Aus molybdänoxalsäurem Ammonium durch Einw. von Hydroperoxyd. Krystallinisch. —  $[BaC_2O_4, MoO_4] + 2\frac{1}{2} H_2O$  (M., *R. A. L.* [5] 18 I, 964; G. 37 II, 327). B. Durch Fällen einer Lösung von molybdänoxalsäurem Ammonium mit überschüssigem Bariumchlorid, Behandlung des mit Wasser angerührten Niederschlags mit Hydroperoxyd und Fällen mit Alkohol. Gelbe Flocken. Sehr wenig löslich in warmem Wasser; leicht löslich in Säure. Zersetzt sich beim Erhitzen. ● ● — ●  $[(NH_4)_2C_2O_4, 2 MoO_4] + 3 H_2O$  (MAZZUCHELLI, *R. A. L.* [5] 18 II, 260). B. Bei der Einw. von Hydroperoxyd auf molybdänoxalsäures Ammonium. Orangefarbenes Pulver. —  $[Na_2C_2O_4, 2 MoO_4]$  (M., *R. A. L.* [5] 18 II, 260). Schuppen. —  $[K_2C_2O_4, 2 MoO_4] + 3 H_2O$  (M., *R. A. L.* [5] 18 II, 259). Gelbe Krystalle. ● ●
- W**  $Na_2[WO_3(C_2O_4)] + 3 H_2O$  (ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 4, 360). Krystallkrusten. Löslich in Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: GROSSMANN, KRÄMER, *Z. a. Ch.* 41, 48. —  $K_2[WO_3(C_2O_4)] + H_2O$  (R., *Z. a. Ch.* 4, 358). Krystallkrusten. Sehr wenig löslich in Wasser. Überführungszahlen und elektrische Leitfähigkeit: R., *Z. a. Ch.* 11, 232; KOPPEL, *Z. a. Ch.* 21, 17.  $[(NH_4)_2C_2O_4, WO_4] + H_2O$  (ozowolframoxalsäures Ammonium) (MAZZUCHELLI, INGILLERI, *R. A. L.* [5] 17 II, 32). B. Aus Ammoniumwolframoxalat (vgl. ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 4, 360) durch Einw. von Hydroperoxyd. Weiße Krystalle. —  $[Na_2C_2O_4, WO_4] + 5 H_2O$  (M., I., *R. A. L.* [5] 17 II, 31). Weiße Kryställchen. —  $[CaC_2O_4, WO_4] + H_2O$  (M., I., *R. A. L.* [5] 17 II, 32).
- U** ●  $H_2[U_3(C_2O_4)_4] + 8 H_2O$  (KOHLSCHÜTTER, *B.* 34, 3626; vgl. RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 59, 21). Fast weißes Pulver. —  $(NH_4)H[U_2(C_2O_4)_3] + 8 H_2O$  (KOHLSCHÜTTER, ROSSI, *B.* 34, 1475). B. Durch Fällen des Tetraoxalates  $(NH_4)_4[U_2(C_2O_4)_4]$  (s. S. 525) mit verdünnter Salzsäure. Grauweiße Krystalle. —  $K_2[U_3(C_2O_4)_4] + 8 H_2O$  (K., *B.* 34, 3632;

ORLOW, *Jk.* 34, 375; C. 1902 II, 99; vgl. RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* 59, 22). B. Durch Hinzufügen verdünnter Salzsäure zur stark verdünnten Lösung des Tetraoxalats  $K_4[U(C_2O_4)_4]$  (s. u.). Graugrünes Krystallpulver. ● ● —  $U(C_2O_4)_3 + 6H_2O$  (RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* 59, 2, 20; PELIGOT, *A.* 43, 275; SEEKAMP, *A.* 122, 115; FAY, *Am.* 18, 275; ALOY, *Bl.* [3] 21, 615; KOHLSCHÜTTER, ROSSI, *B.* 34, 1473; KOHLSCHÜTTER, *B.* 34, 3625; ORLOW, *Jk.* 34, 375; C. 1902 II, 99; ALOY, AUBER, *Bl.* [4] 1, 570). B. Bildet sich immer bei Gegenwart von Uranosäure und Oxalsäure als hellgrünes amorphes oder krystallinisches Pulver. Tetragonal oder rhombisch (SEEKAMP; SLAVIK, siehe ROSSI, Inaug.-Dissert. [München 1902]). Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; löslich in konz. Salzsäure. — ●  $U_4(C_2O_4)_3Cl_2 + 12H_2O$  (K., *B.* 34, 3626). Silberglänzende Nadeln. Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser. —  $U_4(C_2O_4)_3(SO_4)_2 + 12H_2O$  (K., *B.* 34, 3627). B. Man löst 5 g Uranoxalat in 75 ccm konz. Salzsäure und läßt zu der Lösung so lange verdünnte Schwefelsäure fließen, daß der entstehende Niederschlag gerade bestehen bleibt. Graugrünes Krystallpulver. —  $U_4(C_2O_4)_3(SO_4)_2 + 6H_2O$  (K., *B.* 34, 3628). Dunkelgrüne Krystalle. —  $U_2O_4(C_2O_4)_2$  (ORLOW, *Jk.* 35, 514; C. 1903 II, 484). ● ● — ●  $(NH_4)_4[U(C_2O_4)_4] + H_2O$  (RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* 59, 23). Grüne Krystalle. —  $K_4[U(C_2O_4)_4] + 5H_2O$  (KOHLSCHÜTTER, ROSSI, *B.* 34, 1474; KOHLSCHÜTTER, *B.* 34, 3630; ORLOW, *Jk.* 34, 375, 381; C. 1902 II, 99, 100). Schwach gefärbte Krystalle. Sehr beständig. Monoklin prismatisch (SLAVIK, s. ROSSI, Inaug.-Dissert. [München 1902]). Leicht löslich in Wasser. —  $Ba_2[U(C_2O_4)_4] + 6$  und  $9H_2O$  (K., R., *B.* 34, 1474; K., *B.* 34, 3631). Rotviolette Krystalle. Monoklin (SLAVIK, s. ROSSI, Inaug.-Dissert. [München 1902]). Unlöslich in 10%iger Salzsäure. —  $La_3[U(C_2O_4)_4] + 3H_2O$  (HAUSER, *Fr.* 47, 678). B. Man versetzt eine verdünnte Lösung von Lanthanoxyd in Salzsäure mit 2 Mol.-Gew. Uranylsulfat, gibt vorsichtig Oxalsäure hinzu, bis eben eine bleibende Trübung eingetreten ist, filtriert und läßt die Flüssigkeit 10 Tage im Licht stehen. Grauviolette Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. ● ● —  $K_4[U_2(C_2O_4)_7] + 8H_2O$  (K., *B.* 34, 3631). B. Durch Eindunsten einer verdünnten Lösung von überschüssigem Uranoxalat und von Kaliumoxalat im Vakuum. Große grüne Krystalle. Monoklin prismatisch (SLAVIK, s. ROSSI, Inaug.-Dissert. [München 1902]). Spaltet beim Kochen mit Wasser Kaliumoxalat ab unter Bildung des Pentaaxaloduranats  $K_3[U_2(C_2O_4)_5]$  (s. S. 524). —  $UF_6 + 2(NH_4)_2C_2O_4 + 4H_2O$  (ORLOW, *Jk.* 35, 1247; C. 1904 I, 1130).

$UO_2(C_2O_4) + 3H_2O$  (BEEZELIUS, *Ann. d. Physik* 1, 362; PELIGOT, *A.* 43, 281; EBELMEN, *A.* 43, 287; vgl. ROSENHEIM, LIENAU, *Z. a. Ch.* 20, 286). Gelbes Krystallpulver. D: 2,98 (E.). Schwer löslich in kaltem Wasser (P.). Bei 14° lösen 100 Tle. Wasser 0,8 Tle. Salz, bei 100° 3–4 Tle. (E.). Elektrische Leitfähigkeit: DITTRICH, *Ph. Ch.* 29, 460. Die wäßr. Lösung zersetzt sich im Sonnenlicht (EBELMEN, *A.* 43, 294; FAY, *Am.* 18, 277). —  $U_4O_5(C_2O_4)_4 + 7H_2O$  (R., L., *Z. a. Ch.* 20, 288). Gelbes mikrokristallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser. — ●  $(NH_4)_4[UO_2(C_2O_4)_2] + 2$  und  $3H_2O$  (PELIGOT, *A.* 43, 282; ROSENHEIM, LIENAU, *Z. a. Ch.* 20, 287). Gelb. Rhombisch bipyramidal (DE LA PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] 5, 49). Löslich in Wasser (PELIGOT). —  $Li_3[UO_2(C_2O_4)_2] + 4\frac{1}{2}H_2O$  (R., L., *Z. a. Ch.* 21, 288). Krystallinisch. —  $Na_2[UO_2(C_2O_4)_2] + 4H_2O$  (R., L., *Z. a. Ch.* 20, 286). Sehr wenig löslich in Wasser. Elektrisches Leitvermögen: R., L. —  $K_2[UO_2(C_2O_4)_2] + 3\frac{1}{2}H_2O$  (EBELMEN, *A.* 43, 296; R., L., *Z. a. Ch.* 20, 285). Monoklin prismatisch (E.). —  $K_2[UO_2(C_2O_4)_2] + UO_2(C_2O_4)_2 + 4H_2O$  (R., L., *Z. a. Ch.* 20, 285; vgl. E., *A.* 43, 299). Gelbe Krystalle. —  $Cs_2[UO_2(C_2O_4)_2] + UO_2(C_2O_4)_2$  (R., L., *Z. a. Ch.* 20, 287). Gelbgrüne Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem und heißem Wasser. —  $Ba[UO_2(C_2O_4)_2] + 10H_2O$  (R., L., *Z. a. Ch.* 20, 288). Weißgelbe Nadeln, die meist etwas Bariumoxalat beigemischt enthalten. —  $Ce_3[UO_2(C_2O_4)_2] + 5H_2O$  (HAUSER, *Fr.* 47, 678). B. Man fällt eine starke Lösung von Ceronitrat mit Oxalsäure, gibt eine konz. Lösung von Uranylnitrat hinzu, bis Wiederauflösung des Niederschlags erfolgt ist, filtriert und läßt die Flüssigkeit 12 Stunden stehen. Blaugelb. Krystallinisch. ● ●

$[UO_4, UO_2(C_2O_4NH_4)]$  (ozouranuranyloxalsaures Ammonium) (MAZZUCHELLI, BIMBI, *R. A. L.* [5] 16 II, 580). B. Aus Ammoniumuranyloxalat in gesättigter wäßr. Lösung durch Hydroperoxyd. Gelbes Pulver. —  $[UO_4, UO_2(C_2O_4NH_4)] + 2(NH_4)_2C_2O_4 + 3H_2O$  (M., B., *R. A. L.* [5] 16 II, 581). B. Man versetzt eine wäßr. Lösung von Ammoniumuranyloxalat mit einer verdünnten wäßr. Lösung von Ammoniumoxalat und mit Hydroperoxyd und fällt mit wenig Alkohol. Gelbes Pulver. —  $[UO_4, UO_2(C_2O_4NH_4)] + 2(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O$  (M., B., *R. A. L.* [5] 16 II, 580). B. Aus einer mit Ammoniumuranyloxalat und Ammoniumoxalat gesättigten wäßr. Lösung durch Hydroperoxyd. Gelbes Pulver.

Neutrales Manganooxalat  $MnC_2O_4$  (WINKELBLECH, *A.* 13, 280; HAUSMANN, LÖWEN-*Ma*  
THAL, *A.* 89, 108; LIEBIG, *A.* 95, 117; SOUDRAY, LENSSEN, *A.* 102, 47; GORGAN, *C. r.* 47, *Mangan*  
929; J. 1858, 245; SCHNEIDER, *Ann. d. Physik* 107, 610; *A.* 113, 78; CASTELLAZ, *Bl.* [2]

Siehe Zeichenerklärung auf S. 512.

50, 645; *J.* 1866, 1747; Rüst, *Fr.* 41, 606; HAUSER, WIRTH, *J. pr.* [2] 79, 362). Hydrate: a)  $MnC_2O_4 + 3H_2O$ . B. Durch Vermischen kalter wäbr. Lösungen von Oxalsäure und Manganosulfat (GÖRGEN; vgl. H., W.). Rosagefärbte Krystalle, die leicht in das Dihydrat übergehen. b)  $MnC_2O_4 + 2H_2O$ . B. Beim Eintragen einer heißen Oxalsäurelösung in eine heiße Manganosalzlösung (GÖRGEN). Man erhitzt Mangano-carbonat mit Wasser zum Sieden, gibt eine warme Lösung von Oxalsäure bis zur deutlich sauren Reaktion hinzu, filtriert, wäscht das Salz mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion und trocknet an der Luft (Rüst). Weißes Krystallpulver, mit einem Stich ins Rote. Löslich in 2460 Tln. kaltem Wasser und 1250 Tln. heißem Wasser (SOUCHAY, LENSSSEN); Löslichkeit in Wasser, Säuren und Lösungen von Oxalsäure und Ammoniumoxalat: HAUSER, WIRTH. — Wasser-freies Manganooxalat  $MnC_2O_4$  (LIEBIG; SOUCHAY, LENSSSEN; Rüst). B. Durch längeres Erhitzen des Dihydrates auf 100°.  $D^{100}_4$ : 2,422–2,457 (CLARKE, *B.* 12, 1398). Hinterläßt beim Glühen im Kohlensäurestrom reines Manganoxyd (LIEBIG). —  $MnC_2O_4 + NH_3 + 3H_2O$  (SOUCHAY, LENSSSEN, *A.* 102, 52). Weißes oder schwach grünliches Krystallpulver. Wird durch Wasser rasch zersetzt.

●  $Mn(NH_4)_2(C_2O_4)_2 + 2H_2O$  (WINKELBLECH, *A.* 13, 281; SOUCHAY, LENSSSEN, *A.* 102, 50; vgl. HAUSER, WIRTH, *J. pr.* [2] 79, 364). Krystallkrusten. —  $MnK_2(C_2O_4)_2 + 2H_2O$  (W., *A.* 13, 281; S., *L.* *A.* 102, 48). Rötliche Krystallkrusten. ● ●  
Mangan  $MnK_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$  (SOUCHAY, LENSSSEN, *A.* 105, 254; KEHRMANN, *B.* 20, 1595; vgl. VAN MONS, *Journ. Pharm. et Chim.* 5, 307; CHRISTENSEN, *Z. a. Ch.* 27, 326). B. Aus Manganperoxydhydrat und den berechneten Mengen Oxalsäure und Kaliumdioxalat. Fast schwarze Krystalle. Atom-magnetismus: WIEDEMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 32, 459. Zersetzt sich rasch am Lichte oder beim Erwärmen unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Bildung von Manganooxalat.

**Fe**  $FeC_2O_4 + 2H_2O$  (VOGEL, *J.* 1855, 465; SOUCHAY, LENSSSEN, *A.* 105, 255; EDER, Ferro VALENTA, *M.* 1, 771). Gelbes Krystallpulver. Löslich in 4500 Tln. kaltem und 3800 Tln. heißem Wasser (S., L.). Leicht löslich in einer Ferrioxalatlösung (E., V.). Zerfällt beim Erhitzen unter Luftabschluß in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Ferrooxyd, dem nur wenig Eisen beigemengt ist (VOGEL; LIEBIG, *A.* 95, 117; BIRNIE, *R.* 2, 273). Über natürlich vorkommendes Ferrioxalat vgl. den Artikel Oxalsäure (S. 502). —  $FeC_2O_4 + 2N_2H_4$  (FRANZEN, v. MAYER, *Z. a. Ch.* 60, 284). B. Aus in Wasser gelöstem Ferrioxalat und 50%igem Hydrazinhydrat beim Erwärmen als hellgelber krystallinischer Niederschlag. Löslich in verdünnten Säuren. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — ●  $Fe(NH_4)_2(C_2O_4)_2 + 3H_2O$  (EDER, VALENTA, *M.* 1, 774). B. Aus Ferrioxalat und Ammoniumoxalat im Kohlensäurestrom. Goldgelbe Krystalle. Im feuchten Zustande sehr unbeständig. Scheidet beim Übergießen mit Wasser Ferrioxalat ab. —  $FeK_2(C_2O_4)_2 + H_2O$  (SOUCHAY, LENSSSEN, *A.* 105, 255; EDER, VALENTA, *M.* 1, 772; SCHOLZ, *M.* 29, 439; vgl. RIEGEL, *Z. El. Ch.* 7, 875). Goldgelbe Krystalle. Verhält sich gegen Wasser wie das entsprechende Ammoniumsalz (E., V.; SCH.). Molekularzustand in Lösung und Absorptionsspektrum der Lösung: SHEPPARD, MEES, *Soc.* 87, 189. Hat hervorragend reduzierende Eigenschaften, worauf seine Verwendung als Entwickler in der Photographie beruht (vgl. EDER, *M.* 1, 137; B. 13, 500). ● ●

**Ferri** Ferrioxalat ist in festem Zustande bisher nicht erhalten (EDER, VALENTA, *M.* 1, 763; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 11, 215). Löslichkeit von Ferrihydroxyd in wäbr. Oxalsäure: CAMERON, ROBINSON, *C.* 1909 I, 1856. Zerfällt beim Belichten der wäbr. Lösung in Ferrioxalat und  $CO_2$  (DÖBEREINER, *A.* 122, 113; DRAPER, *J.* 1857, 51; EDER, *M.* 1, 756, 758; JODLBAUER, *Ph. Ch.* 59, 516); dieselbe Zersetzung wird durch Erwärmen der wäbr. Lösung auf 100° herbeigeführt (EDER, VALENTA; LEMOINE, *C. r.* 116, 982; *A. ch.* [6] 30, 346). —  $Fe_2(C_2O_4)_3 + 7Fe_2O_3 + 9H_2O$  (ROSENTHALER, SIEBECK, *Ar.* 246, 54; vgl. CAMERON, ROBINSON, *C.* 1909 I, 1856). B. Durch Fällen einer siedenden 1%igen Lösung von Kaliumoxalat mit einer 5%igen Ferrinitratlösung. Gelbrotes amorphes Pulver. In Wasser kolloidal löslich; in Mineralsäuren und Essigsäure löslich. Unlöslich in Alkalioxalatlösung. — ●  $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] + 3$  oder  $4H_2O$  (BUSSY, *J. pr.* [1] 16, 399; EDER, VALENTA, *M.* 1, 770; WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839; vgl. ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 11, 216). Smaragdgrüne Krystalle. Monoklin prismatisch (RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* 93, 46; SCHABUS, *J.* 1854, 393; WYROUBOW).  $D^{100}_4$ : 1,7785 (E., V.). Löslich in 1,17 Tln. Wasser von 20° (BUSSY), in 2,34 Tln. von 0°, in 2,10 Tln. von 17°, in 0,56 Tln. von 55°, in 0,29 Tln. von 100° (E., V.). Elektrische Leitfähigkeit: KISTIAKOWSKY, *Ph. Ch.* 6, 100. Über den Wassergehalt vgl. LÖWENSTEIN, *Z. a. Ch.* 63, 124. —  $Li_3[Fe(C_2O_4)_3] + aq$  (WY., *C.* 1900 II, 839). Triklin pinakoidal. Krystallisiert bei 0° über Schwefelsäure mit  $\frac{4}{3}$  Mol. Wasser, bei Temperaturen über 10° mit  $\frac{7}{3}$   $H_2O$ . —  $Na_3[Fe(C_2O_4)_3] + 3$  und  $5H_2O$  (BUSSY, *J. pr.* [1] 16, 398; EDER, VALENTA, *M.* 1, 769; WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839; vgl. ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 11, 216; COPEAUX, *A. ch.* [8] 6, 568). Monoklin prismatisch (RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* 93, 44; SCHABUS, *J.* 1854, 393; MURMANN, ROTTER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* 34, 74; WYROUBOW).  $D^{100}_4$ : 1,9731 (E., V.). Löslich in 2 Tln. Wasser von 20° (BUSSY), in 3,08 Tln. von 0°, in 1,69 Tln.

*Siehe Zeichenerklärung auf S. 512.*

von 17°, in 1,18 Tln. von 50°, in 0,55 Tln. von 100° (E., V.). Über die Lichtempfindlichkeit s. EDER, *M.* 1, 762. Über den Wassergehalt vgl. LÖWENSTEIN, *Z. a. Ch.* 63, 124. —  $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (WY., *C.* 1900 II, 839). Monoklin prismatisch. Verliert 6 Mol. Wasser bei 110°, den Rest bei 130° (WY.). Abnahme der Dampfspannung bei Abgabe des Krystallwassers: LÖWENSTEIN, *Z. a. Ch.* 63, 121. —  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{H}_2\text{O}$  (BUSSY, *J. pr.* [1] 16, 395; EDER, VALENTA, *M.* 1, 766; WYROUBOW, *C.* 1900 II, 839; SCHOLZ, *M.* 29, 439; vgl. ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 11, 216). Monoklin prismatisch (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 93, 44; SCHABUS, *J.* 1854, 392; GRAILICH, v. LANG, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* 27, 48; MURMANN, ROTTER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* 34, 74; WYROUBOW).  $D_{20}^{25}$ : 1,4418 (E., V.). Schwer löslich in Wasser, daraus durch Alkohol fällbar. Löslich in 21,37 Tln. Wasser von 0°, in 14,97 Tln. von 17°, in 2,76 Tln. von 50°, in 0,85 Tln. von 100° (E., V.). Atommagnetismus: WIEDEMANN, *Ann. d. Physik* [N. F.] 32, 459. Elektrische Leitfähigkeit: R., *Z. a. Ch.* 11, 240; vgl. RIEGEL, *Z. El. Ch.* 7, 875. —  $\text{K}_5\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$  (WY., *C.* 1900 II, 839; vgl. KEHRMANN, PICKERSGILL, *Z. a. Ch.* 4, 133). Tief dunkelgrün. Regulär. —  $\text{Rb}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3\text{H}_2\text{O}$  (WY., *C.* 1900 II, 839). Monoklin prismatisch. —  $\text{Rb}_5\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2$  (WY., *C.* 1900 II, 839). Regulär. —  $\text{Sr}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 + 18\text{H}_2\text{O}$  (HEECE, *C. r.* 21, 1116). —  $\text{Sr}(\text{NH}_4)[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 6\text{H}_2\text{O}$  (ROSENHEIM, PLATSCHE, *Z. a. Ch.* 21, 13). Gelbgrüne Nadeln. —  $\text{Ba}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 + 7$  und 21 oder 22  $\text{H}_2\text{O}$  (HEECE, *C. r.* 21, 1116; R., PL., *Z. a. Ch.* 21, 12). Grünliche Nadeln. —  $\text{Ti}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 2\text{H}_2\text{O}$  (WY., *C.* 1900 II, 839). Monoklin prismatisch. Schwer löslich. ● ● —  $\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (EDER, VALENTA, *M.* 1, 767; ROSENHEIM, *Z. a. Ch.* 11, 217). *B.* Durch Umsetzung einer mit Eisenhydroxyd abgesättigten Oxalsäurelösung mit der entsprechenden Menge Kaliumoxalat im Dunkeln (R.). Olivenbraune Krystalle. Löslich in 1,09 Tln. Wasser von 21° (E., V.). —  $\text{KFeO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{MoO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  (R., *Z. a. Ch.* 11, 219). *B.* Durch Lösen von Molybdänsäure in einer heißen Lösung des grünen Kaliumferrioxalats  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  (s. o.). Hellgelbe Krystalle.

$\text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (R. SCHNEIDER, *Ann. d. Physik* 101, 390; EPHRAIM, *B.* 42, 3854; *Co* vgl. WINKELBLECH, *A.* 13, 156, 164). Rosenrotes Pulver.  $D_{20}^{25}$  (wasserfrei): 2,325 (CLARKE, *B.* 12, 1399). Unlöslich in Wasser und Oxalsäurelösung (WINKELBLECH, *A.* 13, 273). Zerfällt beim Erhitzen unter Luftabschluß in Kohlendioxyd und Metall (DÖBEREINER, *Gmel.-Kraut* 5, Abt. 1, 279). —  $\text{CoC}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (EPHRAIM, *B.* 42, 3854). *B.* Durch Füllen einer kalten Lösung von Kobaltosulfat mit Ammoniumoxalat und Trocknen des Niederschlags an der Luft. Verliert über Calciumchlorid etwa 1 Mol. Wasser in einem Tage, nach 3 Wochen etwa  $1\frac{1}{2}$  Mol. —  $\text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{Co}(\text{OH})_2$  (WINKELBLECH, *A.* 13, 158). Blaugrünes Pulver. —  $\text{CoC}_2\text{O}_4 + \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (E., *B.* 42, 3852). *B.* Aus  $\text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  beim Liegen an feuchter Luft. —  $\text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (E., *B.* 42, 3851; vgl. W., *A.* 13, 273). *B.* Durch Füllen einer Lösung von  $\text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  in konz. Ammoniak mit Alkohol. Violetttes Pulver. —  $\text{CoC}_2\text{O}_4 + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (E., *B.* 42, 3853). *B.* Aus  $\text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  in einer Ammoniakatmosphäre. —  $\text{CoC}_2\text{O}_4 + 4\text{NH}_3$  (E., *B.* 42, 3853). *B.* Aus entwässertem Kobaltooxalat in einer trockenen Ammoniakatmosphäre. Verliert beim Erwärmen Ammoniak. —  $\text{CoC}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (E., *B.* 42, 3855; vgl. W., *A.* 13, 275, 277). *B.* Durch Kochen der Komponenten in Wasser bei einem Überschuß von Kobaltooxalat. Krystallinisch. Verwittert nicht an der Luft. Wird durch Wasser gespalten. —  $\text{CoC}_2\text{O}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (E., *B.* 42, 3854; vgl. W., *A.* 13, 275, 277). *B.* Aus den Komponenten in siedendem Wasser. Rosafarbige Blättchen. Die konz. wäßr. Lösung ist dunkelviolett. Wird durch Wasser gespalten. —  $\text{CoC}_2\text{O}_4 + 2\text{N}_2\text{H}_4$  (FRANZEN, v. MAYER, *B.* 39, 3379; *Z. a. Ch.* 60, 271). *B.* Aus 5 g Aquopentamminkobaltooxalat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  (s. u.) und 20 cem 50%igem Hydrazinhydrat beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Himbeerfarbendes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; wird durch heißes Wasser zersetzt. —  $\text{CoK}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 95, 197; vgl. WINKELBLECH, *A.* 13, 166; DEAKIN, SCOTT, STEELE, *Ph. Ch.* 69, 123). Rote, wahrscheinlich rhombische Krystalle. Löslich in Wasser. Wird Kobaltooxalat mit einer konz. Kaliumoxalatlösung geschüttelt, so scheidet sich  $\text{CoK}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + aq$  ab, während in Lösung das Salz  $\text{Co}_3\text{K}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5$  vorherrscht (D., S., S.).

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}] + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* 11, 434). *B.* Durch Behandlung von  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$  mit Oxalsäure. Indigoblaue Täfelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$  (WERNER, *Z. a. Ch.* 15, 163; vgl. J., *Z. a. Ch.* 11, 434). *B.* Aus dem Oxalodiaquotriamminkobaltinitrat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$  durch Einw. von Salzsäure. Violetttes Pulver. Unlöslich in kaltem und warmem Wasser. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)]$  (W., *Z. a. Ch.* 15, 164). *B.* Aus dem Oxalodiaquotriamminkobaltinitrat  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$  durch Füllen mit Essigsäure und Natriumnitrit. Ziegelfarbene Blättchen. Unlöslich in Wasser. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$  (W., *Z. a. Ch.* 15, 162). *B.* Aus dem blauen Oxalochlorotriamminkobalt  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}] + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (s. o.) und der berechneten Menge Silbernitrat. Karmoisinrote Krystalle. Schwer löslich in kaltem

Wasser. — ●  $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2C_2O_4$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 434). B. 1 g Oxalatetramminkobaltchlorid  $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]Cl$  wird in 25 ccm Wasser und 10 ccm verdünntem Ammoniak erhitzt und mit Oxalsäure schwach übersättigt. Rotviolette Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]Cl$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 429). B. Durch Erwärmen von 10 g Chloroäquorotamminkobaltchlorid  $[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2$  mit 10 g Oxalsäure und 100 ccm Wasser auf dem Wasserbade. Karmoisinrote Krystalle. Löslich in etwa 140 Tln. kaltem Wasser. —  $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 433). B. Aus  $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]Cl$  und Kaliumplatinochlorid. Karmoisinrote Mikrokrystalle. —  $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2PtCl_6 + H_2O$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 433). B. Aus  $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]Cl$  und Platinchlorwasserstoffsäure. Scharlach- bis karminrote Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol. —  $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]Br$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 432). —  $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2SO_4 + 2H_2O$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 432). Karmoisinrotes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]NO_3$  (vgl. J., *Z. a. Ch.* 11, 431). Rhombisch bipyramidal (JAEGER, *Z. Kr.* 39, 563).  $D_{10}^{25}$ : 1,933 (JAEGER). ● ● —  $[Co(NH_3)_5(H_2O)(NO_3)]C_2O_4$  (J., *Z. a. Ch.* 7, 299; WERNER; KLIEN, *Z. a. Ch.* 22, 121). Orangerote Mikrokrystalle (J.). Sehr wenig löslich in Wasser. — ●  $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_2C_2O_4 + 4H_2C_2O_4$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 422). B. 4 g Äquopentamminkobaltioxalat  $[Co(NH_3)_5(H_2O)]_2(C_2O_4)_3$  (s. u.) werden mit 3,1 g Oxalsäure und 30 ccm Wasser  $\frac{3}{4}$  Std. im Wasserbad erhitzt. Rote Tafeln. Durch wiederholtes Lösen und Füllen entstehen Oxalate, die weniger sauer sind. —  $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_2C_2O_4$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 423). B. Die bei der Darstellung des sauren Oxalats (vorstehendes Salz) hinterbleibende Mutterlauge wird mit Ammoniak schwach übersättigt. Rote Kryställchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser; leichter löslich in verdünnter Oxalsäure. —  $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]Cl + HCl$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 426). B. Analog der des sauren Bromids. Gelbrote Kryställchen. —  $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_2PtCl_6 + 2H_2O$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 427). B. Auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zur wäbr. Lösung einiger Salze vom Typus  $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]X$ . Rote Krystallnadeln. Fast unlöslich in Wasser. —  $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]Br + 1\frac{1}{2}H_2O$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 425). B. Die wäbr. Lösung des sauren Bromids wird mit verdünntem Ammoniak neutralisiert. Rosenrote Kryställchen. Leicht löslich in Wasser. —  $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]Br + HBr$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 425). B. Man erhitzt 1 g Äquopentamminkobaltioxalat  $[Co(NH_3)_5(H_2O)]_2(C_2O_4)_3$  (s. u.) mit 0,4 g Oxalsäure und 25 ccm Wasser, setzt nach dem Erkalten 10 ccm konz. Bromwasserstoffsäure und 50 ccm Alkohol hinzu. Leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion. —  $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]I + 1\frac{1}{2}H_2O$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 424). —  $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]I + HI$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 424). Zersetzt sich allmählich, besonders im Licht. —  $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]SO_4H + 1$  und  $2H_2O$  (GIBBS, GENTH, *J. pr.* [1] 72, 158; *J.* 1857, 234; J., *Z. a. Ch.* 11, 419). Löslich in 100 Tln. kaltem Wasser. —  $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_2SO_4 + 3H_2O$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 422; vgl. G., G., *J. pr.* [1] 72, 159; *J.* 1857, 235). Schwer löslich in Wasser; schwerer löslich als das saure Sulfat. —  $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]NO_3 + HNO_3$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 426). ● ● — ●  $[Co(NH_3)_5(H_2O)]_2(C_2O_4)_3 + 4H_2O$  (GIBBS, GENTH, *J. pr.* [1] 72, 154; *J.* 1857, 232; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 31, 89; *Z. a. Ch.* 17, 461). B. Man erhitzt Chloropentamminkobaltchlorid  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$  mit wäbr. Ammoniak, bis eben eine rote Lösung entstanden ist und neutralisiert dann die abgekühlte Lösung mit Oxalsäure. Kirschrote Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser. —  $[Co(NH_3)_5(H_2O)]_2(C_2O_4)_3(PtCl_6)_2 + 6H_2O$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 428). B. Auf Zusatz von Natriumplatinchlorid zur oxalsäuren Lösung von  $[Co(NH_3)_5(H_2O)]_2(C_2O_4)_3 + 4H_2O$ . Rotgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Verliert über konz. Schwefelsäure oder bei 80° 4 Mol. Wasser, den Rest bei 98°. ● ● — ●  $[Co(NH_3)_5Cl]C_2O_4$  (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 18, 238; vgl. GIBBS, GENTH, *J. pr.* [1] 72, 158; *J.* 1857, 234). B. Durch Füllen einer wäbr. Lösung des Chloropentamminkobaltinitrats  $[Co(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$  mit Ammoniumoxalat. Krystallinisch. —  $[Co(NH_3)_5Br]C_2O_4$  (J., *J. pr.* [2] 19, 67). Violette Nadeln. Unlöslich in Wasser. —  $[Co(NH_3)_5(NO_3)]C_2O_4$  (G., G., *J. pr.* [1] 72, 168; *J.* 1857, 242; BRAUN, *A.* 132, 43). Gelbe Krystallnadeln. Unlöslich in Wasser. —  $[Co(NH_3)_5(NO_3)]C_2O_4$  (J., *J. pr.* [2] 23, 251). Rote Krystallnadeln. ● ● —  $[Co(NH_3)_5(SO_4)]_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2C_2O_4$  (SAND, GENSSLER, *A.* 329, 208). B. Aus der Mutterlauge von  $[Co(NH_3)_5O \cdot C_2O_4](NH_3)_2(H_2O)](C_2O_4)_2$  (s. u.) durch Füllen mit Alkohol. Purpurrot. — ●  $[Co(NH_3)_5]_2(C_2O_4)_3 + 4H_2O$  (GIBBS, GENTH, *J. pr.* [1] 72, 163; *J.* 1857, 238). Lederfarbige Krystallnadeln. Unlöslich in Wasser. —  $[Co(NH_3)_5OH]_2(C_2O_4)_3$  (FELDT, *B.* 27, 405; WERNER, BERL., *B.* 39, 897). B. Aus dem Hexahydroxylamminkobaltchlorid und Ammoniumoxalat. Gelbe Mikrokrystalle (FELDT). Sehr wenig löslich in Wasser. Unbeständig (W., B.). ● ● —  $[(NO_3)_2(NH_3)_2Co \cdot C_2O_4 \cdot Co(NH_3)_2(NO_3)_2]$  (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* 11, 451). B. Man löst 4 g Ammonium-dinitrooxalodiamminkobaltat  $NH_4[Co(NH_3)_2(C_2O_4)(NO_3)_2] + H_2O$  (s. S. 529) in 25 ccm kalter konz. Salpetersäure und gießt nach 1 Stunde die Lösung in 50 ccm kaltes Wasser. Rotbraune Mikrokrystalle. Unlöslich in kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit der berechneten Menge Ammoniumoxalat wird das Ausgangsprodukt zurückgebildet. —  $[Co_2(N_2O \cdot C_2O_4)(NH_3)_2(H_2O)](C_2O_4)_2H_4$  (SAND, GENSSLER, *A.* 329, 207). B. Durch Behandeln von  $[Co_2(N_2O)_2(NH_3)_2(H_2O)](SO_4)_2 + 2H_2O$  mit Oxalsäure. Hellrote Krystallnadeln. — ●  $(NH_4)_2[Co(C_2O_4)_2] + 3H_2O$  (MARSHALL, *Soc.* 59, 769; SÖRENSEN, *Z. a. Ch.*

*Siehe Zeichenerklärung auf S. 512.*

11, 3; COPAUX, *C. r.* 134, 1214; *A. ch.* [8] 6, 563; vgl. DURRANT, *Soc.* 87, 1787; WINKELBLECH, *A.* 13, 275). *B.* Aus Kobaltooxalat und Alkaliooxalat durch Oxydation mit Bleiperoxyd in essigsaurer Lösung (S.; C.) oder durch Elektrolyse (M.). Dunkelgrün. Monoklin prismatisch (COPAUX, *C. r.* 134, 1215; *A. ch.* [8] 6, 564; *C.* 1906 I, 1604). Bei 20,8° lösen 100 g Wasser 170 g Salz (S.). —  $\text{Li}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 6 \text{H}_2\text{O}$  (COPAUX, *C. r.* 134, 1214; *A. ch.* [8] 6, 563, 565; *C.* 1906 I, 1604). Triklin pinakoidal. —  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 5 \text{H}_2\text{O}$  (*C. r.* 134, 1214; *A. ch.* [8] 6, 563, 564; *C.* 1906 I, 1604). Monoklin prismatisch. —  $\text{Na}_3(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 + 7 \text{H}_2\text{O}$  (*C. r.* 134, 1214; *A. ch.* [8] 6, 563, 565; *C.* 1906 I, 1604). Monoklin prismatisch. —  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3$  oder  $3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (KEHRMANN, *B.* 19, 3102; KEHRMANN, PICKERSGILL, *B.* 24, 2324; SÖRENSEN, *Z. a. Ch.* 11, 2; COPAUX, *C. r.* 134, 1214; *A. ch.* [8] 6, 563, 564; *C.* 1906 I, 1604; BENEDICT, *Am. Soc.* 28, 173; *C.* 1906 I, 1323). Triklin pinakoidal (C.). Bei 19,8° lösen 100 g Wasser 37,3 g Salz (S.). —  $\text{K}_5\text{Na}_{18}[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_8 + 32 \text{H}_2\text{O}$  (COPAUX, *C. r.* 134, 1214; *A. ch.* [8] 6, 563, 565; *C.* 1906 I, 1604). Rhombisch (pseudoregular). —  $\text{KNa}_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 4 \text{H}_2\text{O}$  (KEHRMANN, PICKERSGILL, *Z. a. Ch.* 4, 136). Schwarzgrüne Pyramidentetraeder. —  $\text{K}_3\text{Na}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  (KEHRMANN, *B.* 19, 3102). —  $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 4 \text{H}_2\text{O}$  (COPAUX, *C. r.* 134, 1214; *A. ch.* [8] 6, 563, 564; *C.* 1906 I, 1604). Rhombisch bipyramidal. —  $\text{Rb}_3\text{Na}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$  (*C. r.* 134, 1214; *A. ch.* [8] 6, 563, 565; *C.* 1906 I, 1604). Monoklin prismatisch. —  $\text{Ca}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  (BENEDICT, *Am. Soc.* 28, 172; *C.* 1906 I, 1323). Dunkelgrüne Nadeln. —  $\text{Ba}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$  (KEHRMANN, *B.* 19, 3103; KEHRMANN, PICKERSGILL, *Z. a. Ch.* 4, 136). Feine grüne Nadelchen. —  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3 \text{H}_2\text{O}$  (PFEIFFER, BASCI, *A.* 346, 49). Grüne Blättchen. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3 \text{H}_2\text{O}$  (Pf., *B.* A. 346, 52). Grünes Krystallpulver. ●● —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] + 3 \text{H}_2\text{O}$  (PFEIFFER, BASCI, *A.* 346, 51). Braune Blättchen. —  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2[\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5] + 12 \text{H}_2\text{O}$  (ORLOW, *Ж.* 35, 1247; *C.* 1904 I, 1130). Dunkelgrüne Krystalle. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. — ●  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2] + \text{H}_2\text{O}$  (JÖRGENSEN, *Z. a. Ch.* 11, 440). *B.* Man vermischt die 50° warme Lösung von 20 g Ammonium-diamminkobaltinitrit in 100 ccm Wasser mit 10 g Oxalsäure in 50 ccm Wasser. Braune Kryställchen. Löslich in 30 Tln. kaltem Wasser; unzersetzt löslich in kalter, verdünnter Salzsäure. —  $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 444). —  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2]$  (MIOLATI, GROTANELLI, *Z. a. Ch.* 33, 269). —  $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2] + \text{H}_2\text{O}$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 445). —  $\text{Ag}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2] (+ \text{H}_2\text{O}?)$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 444; M., G., *Z. a. Ch.* 33, 270). Nicht ganz unlöslich in Wasser (J.). —  $\text{Mg}(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2] + 6 \text{H}_2\text{O}$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 446). —  $\text{Ba}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2] + 3 \text{H}_2\text{O}$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 445). —  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2]$  (M., G., *Z. a. Ch.* 33, 270). —  $\text{Pb}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2]$  (M., G., *Z. a. Ch.* 33, 271). —  $\text{Co}(\text{NH}_4)[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2] + 9 \text{H}_2\text{O}$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 435). *B.* Man erhitzt eine Lösung von 5 g Ammonium-diamminkobaltinitrit in 25 ccm Wasser mit 25 ccm gesättigter Oxalsäurelösung 5 Minuten auf dem Wasserbade. Löslich in 280 Tln. kaltem Wasser. Über konz. Schwefelsäure entweichen 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{CoAg}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2] + 9 \text{H}_2\text{O}$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 439). Sehr wenig löslich in Wasser. Über konz. Schwefelsäure entweichen 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2] + 6 \text{H}_2\text{O}$  (J., *Z. a. Ch.* 11, 439, 447). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Über konz. Schwefelsäure entweichen 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . ●● —  $(\text{KOC} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{O})_2\text{Co} \cdot \text{O} \cdot \text{Co}(\text{O} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2\text{K})_2$  (DURRANT, *Soc.* 87, 1785). *B.* Aus einer warmen, gesättigten Lösung von Kobaltooxalat in gesättigter Kaliumoxalatlösung bei Einw. von Hydroperoxyd. Grüne Krystalle. In 1000 Tln. Wasser sind bei 12,5° 5,65 Tle., bei 17,5° 7,8 Tle. Salz löslich. Wird durch Mineralsäuren zersetzt. Calciumchlorid liefert keinen Niederschlag von Calciumoxalat, sondern anscheinend ein Calciumkobaltiooxalat.

$\text{NiC}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (TUPPUTI, *A. ch.* [1] 78, 162; SCHNEIDER, *Ann. d. Physik* 101, 389; *Ni* 107, 616; vgl. WINKELBLECH, *A.* 13, 167; SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *A. ch.* [3] 46, 201). Grünlichweiß.  $\text{D}^{25}_D$  (wasserfrei): 2,235 (CLARKE, *B.* 12, 1399). Unlöslich in Wasser und Oxalsäurelösung (T.); leicht löslich in Ammoniak (W., *A.* 13, 279). Zerfällt beim Glühen unter Luftabschluß in Nickel und Kohlendioxyd (DÖBEREINER, *Gmel.-Kraut* 5, Abt. 1, 112). —  $\text{NiC}_2\text{O}_4 + 2 \text{NH}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$  (KRAUT, *A.* 245, 239; vgl. LAUGIER, *Berz. Jahresber.* 1, 53; WINKELBLECH, *A.* 13, 279). Grüne mikrokristallinische Krusten. —  $\text{NiC}_2\text{O}_4 + 2 \text{N}_2\text{H}_4$  (FRANZEN, v. MAYER, *Z. a. Ch.* 60, 264). *B.* Beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Nickeloxalat mit 50%igem Hydrazinhydrat und Erwärmen auf dem Wasserbade. Blaues Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $\text{NiK}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  (TUPPUTI, *A. ch.* [1] 78, 171; RAMMELSBURG, *Ann. d. Physik* 95, 198; vgl. WINKELBLECH, *A.* 13, 167; LABOUCHE, PRAT, *J.* 1880, 1261; DEAKIN, SCOTT, STEELE, *Ph. Ch.* 69, 129). Grüne Krystalle. Wird Nickeloxalat mit einer konz. Lösung von Kaliumoxalat geschüttelt, so scheidet sich  $\text{NiK}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{aq}$  ab, während in Lösung das Salz  $\text{Ni}_2\text{K}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_5$  vorherrscht (D., S., S.). —  $\text{NiCo}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 4 \text{NH}_3 + 4\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (RAUTERBERG, *A.* 113, 380; vgl. KRAUT, *A.* 245, 240). Kirschrot. Triklin. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Ammoniak.

*Siehe Zeichenerklärung auf S. 512.*

**Rh**  $[Rh(NH_3)_5(NO_3)]C_2O_4$  (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 34, 422). Weiße Mikrokristalle. —  $\bullet (NH_4)_2[Rh(C_2O_4)_3] + 4\frac{1}{2} H_2O$  (LEIDIE, *A. ch.* [6] 17, 309). *B.* Aus frisch gefälltem Rhodiumhydroxyd und saurem Ammoniumoxalat. Granatrote Krystalle. —  $Na_3[Rh(C_2O_4)_3] + 6 H_2O$  (L., *A. ch.* [6] 17, 309). —  $K_3[Rh(C_2O_4)_3] + 4\frac{1}{2} H_2O$  (L., *A. ch.* [6] 17, 306). Triklin pinakoidal (DUFET, *A. ch.* [6] 17, 307). —  $Ba_3[Rh(C_2O_4)_3] + 6 H_2O$  (L., *A. ch.* [6] 17, 310). Orangerote Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser.  $\bullet \bullet$

**Pd**  $\bullet H_2[Pd(C_2O_4)_2] + 6 H_2O$  (LOISELEUR, *C. r.* 131, 263; vgl. VÈZES, *Bl.* [3] 21, 175). *B.* Aus dem entsprechenden Silbersalz  $Ag_2[Pd(C_2O_4)_2]$  (s. u.) durch Zersetzung mit Salzsäure und Eindampfen bei 75°. Hellgelbe Nadelchen. Leicht löslich in Wasser zu stark saurer Lösung. Durch Licht und Wärme rasch zersetzlich. —  $(NH_4)_2[Pd(C_2O_4)_2] + 2$  und  $8 H_2O$  (KANE, *Transact. Royal Soc. A* 132, 297; vgl. N. W. FISCHER, *Ann. d. Physik* 71, 443). —  $Na_2[Pd(C_2O_4)_2] + 2 H_2O$  (L., *C. r.* 131, 263). —  $K_2[Pd(C_2O_4)_2] + 3 H_2O$  (N. W. FISCHER, *Ann. d. Physik* 71, 443; VÈZES, *Bl.* [3] 21, 173). Schwer löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Wasser (V.). Verliert beim Erhitzen auf 80° Krystallwasser und etwas Kohlendioxyd nebst Kohlenoxyd (V.). —  $Ag_2[Pd(C_2O_4)_2] + 3 H_2O$  (LOISELEUR, *C. r.* 131, 262). *B.* Aus dem entsprechenden Kaliumsalz durch Umsetzung mit Silbernitrat. Nadeln. Löslich in ca. 180 Tln. heißem Wasser. —  $Ba[Pd(C_2O_4)_2] + 3 H_2O$  (L., *C. r.* 131, 264). Nadelchen. Löslich in ca. 2000 Tln. heißem Wasser.  $\bullet \bullet$  —  $K_2[Pd(C_2O_4)_2] + 3 H_2O$  (ROSENHEIM, ITZIG, *Z. a. Ch.* 23, 29). Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser.

**Os**  $[OsO_2(NH_3)_4]C_2O_4$  (GIBBS, *Am.* 3, 238; *J.* 1881, 309; VÈZES, WINTREBERT, *Bl.* [3] 27, 577; WINTREBERT, *A. ch.* [7] 28, 68, 76, 98, 114). *B.* Aus Kaliumosmiat und Ammoniumoxalat (G.) oder durch Zers. der Alkaliosmyloxalate bezw. -osmyloxyoxalate (V., W.; W.). Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser. —  $\bullet (NH_4)_2[OsO_2(C_2O_4)_3] + 2 H_2O$  (WINTREBERT, *C. r.* 132, 825; *A. ch.* [7] 28, 74). *B.* Durch 3 Wochen lange Einw. von 4 Mol.-Gew.  $(NH_4)HC_2O_4$  auf 1 Mol.-Gew. Osmiumperoxyd bei etwa 80° oder durch Umsetzung des Ammoniosmyloxynitrits mit einer heißen Lösung von Oxalsäure oder von  $(NH_4)HC_2O_4$ . Granatrot. Triklin pinakoidal (DUFET, *Z. Kr.* 41, 173). Beim Hinzufügen geringer Mengen Ammoniak zur wäßr. konz. Lösung zersetzt es sich zu  $[OsO_2(NH_3)_4]C_2O_4$  (s. o.) (W., *A. ch.* [7] 28, 76). —  $Na_2[OsO_2(C_2O_4)_2] + 2 H_2O$  (W., *C. r.* 131, 265; 132, 824; *A. ch.* [7] 28, 73). Rotbraun. Monoklin prismatisch (D., *Z. Kr.* 41, 174). —  $K_2[OsO_2(C_2O_4)_2] + 2 H_2O$  (WINTREBERT, *C. r.* 131, 264; VÈZES, WINTREBERT, *Bl.* [3] 27, 569; WINTREBERT, *A. ch.* [7] 28, 60). *B.* Durch Einw. von Oxalsäure auf eine Lösung von Osmiumperoxyd in Kalilauge oder auf eine Lösung von Kaliumosmiat  $K_2OsO_4$  (W.) oder durch Digerieren von Osmiumperoxyd mit einer Lösung von  $KHC_2O_4$  (V., W.). Gelbbraun. Triklin pinakoidal (D., *Z. Kr.* 41, 172). Wird durch Ammoniak zu  $[OsO_2(NH_3)_4]C_2O_4$  (s. o.), durch Salzsäure unter Entwicklung von Chlor und Bildung von Kaliumchlorosmiat  $K_2OsCl_6$  zersetzt (V., W.; W.). —  $Ag_2[OsO_2(C_2O_4)_2]$  (W., *C. r.* 132, 825; *A. ch.* [7] 28, 77). Braune Nadeln. —  $Ca[OsO_2(C_2O_4)_2] + 2 H_2O$  (W., *C. r.* 132, 826; *A. ch.* [7] 28, 84). Gelbgrünes Krystallpulver. —  $Sr[OsO_2(C_2O_4)_2] + 4 H_2O$  (W., *C. r.* 132, 826; *A. ch.* [7] 28, 83). Graugelbes Pulver. —  $Ba[OsO_2(C_2O_4)_2] + 4 H_2O$  (W., *C. r.* 132, 825; *A. ch.* [7] 28, 80). Gelblich-grüne Nadeln. Ziemlich löslich in warmem Wasser.  $\bullet \bullet$  —  $\bullet (NH_4)_2[OsO_2(C_2O_4)_2]$  (WINTREBERT, *A. ch.* [7] 28, 114). *B.* Durch gemäßigte Einw. von Oxalsäure auf Ammoniosmyloxynitrit; weniger glatt durch Einw. von neutralem Oxalat auf Osmiumtetroxyd. Gelbes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. —  $K_2[OsO_2(C_2O_4)_2] + 2 H_2O$  (W., *A. ch.* [7] 28, 111). Schwarzbraune Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser.  $\bullet \bullet$  —  $Ba_2OsO_4(C_2O_4)_2 + 6 H_2O$  (W., *C. r.* 132, 825; *A. ch.* [7] 28, 81). Braungelb. Monoklin prismatisch (DUFET, *Z. Kr.* 41, 174).

**Ir**  $\bullet H_3[Ir(C_2O_4)_3] + aq$  (GIALDINI, *R. A. L.* [5] 16 II, 556; *G.* 38 II, 492). *B.* Durch 30- bis 35-stündiges Kochen von  $IrO_3 + 2 H_2O$  mit überschüssiger reiner Oxalsäure am Rückflußkühler und Reinigen über das Bariumsalz. Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; unlöslich in Äther. Verwittert an der Luft. —  $K_3[Ir(C_2O_4)_3] + 4 H_2O$  (GI., *R. A. L.* [5] 16 II, 557; *G.* 38 II, 492). Dunkelorangegeb. Triklin pinakoidal (ZAMBONINI, *R. A. L.* [5] 16 II, 558). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, weniger in kaltem Wasser; unlöslich in Alkohol und Äther. Verliert bei 100° 2 Mol. Wasser, die anderen beiden bei 120°. Zersetzt sich bei 160° unter geringer Flammerscheinung. Konz. Salpetersäure und Salzsäure zersetzen unter Rotfärbung. Löst sich beim Kochen mit konz. Alkalien; die Lösung ist zuerst gelb, dann rot gefärbt und scheidet bei weiterem Kochen schwarzes Iridiumoxyd ab. —  $Ag_3[Ir(C_2O_4)_3] + 3 H_2O$  (GI., *R. A. L.* [5] 16 II, 648; *G.* 38 II, 498).

*Siehe Zeichenerklärung auf S. 512.*

Gelbe Nadeln. Monoklin prismatisch (Z., *G.* 38 II, 499). Explodiert bei 145–150°. Die wäbr. Lösung zersetzt sich z. T. beim Erhitzen, sowie bei Einw. von Licht, verdünnten Säuren oder Basen. —  $\text{Ba}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$  (Gr., *R. A. L.* [5] 16 II, 653; *G.* 38 II, 505). Hellgelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in warmem Wasser. Verbrennt beim Erhitzen unter leichter Explosion. Zersetzt sich mit konz. Säuren. ● ● — ●  $\text{H}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2] + 4 \text{H}_2\text{O}$  (DUFFOUR, *Bl.* [4] 5, 872). *B.* Durch Zersetzung des Silbersalzes  $\text{Ag}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$  (s. u.) mit der berechneten Menge n-Salzsäure. Rote zerfließliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Rötet Lackmus und zersetzt Carbonate. Zersetzt sich in fester Form oder in Lösung langsam in der Kälte, rasch in der Hitze, wobei unter Abspaltung von Oxalsäure eine lösliche rote Iridiumverbindung gebildet wird. —  $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2] + \text{H}_2\text{O}$  (DUFFOUR, *Bl.* [4] 5, 874, 875). Rote Blättchen. Löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Äther. Wird beim Erhitzen langsam wasserfrei, erweicht bei 230° und zersetzt sich unter Braunfärbung. —  $\text{Li}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2] + 8 \text{H}_2\text{O}$  (DUFFOUR, *Bl.* [4] 5, 874, 875). Rote zerfließliche Krystalle; *F.*: 48°. Sehr leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich bei höherer Temperatur. —  $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2] + 8 \text{H}_2\text{O}$  (DUFFOUR, *Bl.* [4] 5, 874, 875). Kristallinisch. *F.*: 62°. Sehr leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Äther. Zersetzt sich bei höherer Temperatur. —  $\text{K}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2] + \text{H}_2\text{O}$  (VÈZES, DUFFOUR, *Bl.* [4] 5, 869). *B.* Durch Mischen von Kaliumchloroiridat  $\text{K}_3\text{IrCl}_6$  mit neutralem Kaliumoxalat in warmer wäbr. Lösung oder durch Kochen von Kaliumchloroiridat  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  mit einer wäbr. Kaliumoxalatlösung (unter intermediärer Bildung von  $\text{K}_3\text{IrCl}_6$ ). Granatrot. Monoklin prismatisch (DUFET, *Bl.* [4] 5, 870; *C.* 1902 II, 1498). Löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Äther. Die wäbr. Lösung ist in der Siedehitze völlig beständig. Verliert oberhalb 100° einen Teil seines Wassers und verpufft oberhalb 245° unter Bildung von Iridiummetall und Kaliumchlorid, -carbonat und -iridat. —  $\text{Rb}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2] + \text{H}_2\text{O}$  (DUFFOUR, *Bl.* [4] 5, 874). Rubinrote Blättchen. Löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Äther. Wird beim Erhitzen nur langsam wasserfrei. Verpufft bei 215°. —  $\text{Cs}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2] + \text{H}_2\text{O}$  (DUFFOUR, *Bl.* [4] 5, 874). Rote Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen. —  $\text{Ag}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2] + 3 \text{H}_2\text{O}$  (VÈZES, DUFFOUR, *Bl.* [4] 5, 871). Rubinrote Krystalle. Licht- und luftbeständig. Ziemlich löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser; unlöslich in Alkohol und Äther. Wird bei 130–140° wasserfrei. Bräunt sich bei höherer Temperatur und verpufft bei 270°. Wird bei allmählichem Erwärmen mit Wasser langsam, durch siedendes Wasser rasch zersetzt. —  $\text{Ti}_3[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$  (DUFFOUR, *Bl.* [4] 5, 874, 876). Dunkelrote Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; löslicher in heißem Wasser; unlöslich in Alkohol und Äther. Erweicht oberhalb 200° und zersetzt sich unter Schwärzung. ● ● —  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{C}_2\text{O}_4$  (PALMAER, *B.* 23, 3815). *B.* Aus  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$  durch Ammoniumoxalat. Farblose, schwer lösliche Nadeln.

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{C}_2\text{O}_4$  (SÖDERBAUM, *B.* 21 Ref., 567). Hellgelb. —  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Pt}$   
 $1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (SÖ., *Bl.* [2] 45, 189, 193). Gelbe Krystallmasse. —  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2$  (CLEVE, *Plato*  
*J.* 1867, 322, 324). Farblose Nadeln. —  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{O}_4$  (CLEVE, *J.* 1867, 322, 324). Farb-  
lose Nadeln. —  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (SÖ., *B.* 21 Ref., 567). Dunkelgrün. —  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\cdot$   
 $\text{OH}]\text{C}_2\text{O}_4$  (ALEXANDER, *A.* 246, 247). Krystallnadeln. Unlöslich in kaltem Wasser,  
Alkohol und organischen Säuren. —  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}_2]\text{C}_2\text{O}_4$  (RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 507).  
Krystallinisch. Löslich in Alkohol, Chloroform und Wasser. — ●  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$   
(SÖDERBAUM, *Bl.* [2] 45, 189, 190; *Z. a. Ch.* 6, 45; vgl. WERNER, *Z. a. Ch.* 3, 317; 12, 50;  
21, 380; BLONDEL, *A. ch.* [8] 6, 136). *B.* Aus dem gelben Silbersalz  $\text{Ag}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  (s. S. 532)  
durch Zersetzung mit Salzsäure. Rot; metallglänzend. Krystallinisch. Einw. von Ammo-  
niak: SÖ., *Bl.* [2] 45, 193. —  $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$  (SÖ., *Bl.* [2] 45, 189, 190; *Z. a. Ch.*  
6, 45; vgl. W., *Z. a. Ch.* 3, 317. Gelbe Krystalle. *D.*: 2,61. Über eine kupferfarbige Modi-  
fikation vgl.: W., *Z. a. Ch.* 3, 317; 12, 50; 21, 280; SÖ., *Z. a. Ch.* 6, 45; BL., *A. ch.* [8] 6, 136.  
—  $\text{Na}_4[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 4$  oder  $5 \text{H}_2\text{O}$  (SÖ., *Bl.* [2] 45, 189, 190; W., *Z. a. Ch.* 12, 50; 21,  
382). *B.* Man fügt Natronlauge tropfenweise zu einer heißen Aufschlammung des kupfer-  
roten  $\text{Na}_2\text{Pt}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_{10} + 20 \text{H}_2\text{O}$  (S. 533) (W.). Gelbe Krystalle. *D.*: 2,92 (SÖ.). Löslich  
in 70 Tln. Wasser von 11° (SÖ.). Aus der heißen wäbr. Lösung fällt bei schnellem Abkühlen  
ein roter Krystallbrei aus, der sich schnell in das gelbe Salz verwandelt (W.). Über die Einw.  
von Kaliumnitrit: SÖ., *B.* 21 Ref., 567. Über eine kupferfarbige Modifikation vgl.: DÖBER-  
EINER, *Ann. d. Physik* 27, 243; 28, 180; SOUCHAY, LENNSEN, *A.* 105, 256; W., *Z. a. Ch.* 3, 317;  
12, 50; 21, 380; SÖ., *Z. a. Ch.* 6, 45; VÈZES, *Bl.* [3] 19, 876; BL., *A. ch.* [8] 6, 136. —  $\text{K}_4\text{H}$   
 $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$  (BL., *A. ch.* [8] 6, 137; vgl.: SÖ., *Bl.* [2] 45, 189, 190; *Z. a. Ch.* 6, 45, 47; W.,  
*Z. a. Ch.* 3, 317; 12, 50; 21, 380, 387; VÈZES, *Bl.* [3] 19, 877). Dunkelviolette Krystalle.  
—  $\text{K}_4\text{H}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  (SÖ., *Z. a. Ch.* 6, 47; vgl.: SÖ., *Bl.* [2] 45, 189, 190; W., *Z.*  
*a. Ch.* 3, 317; 12, 50; 21, 380, 387; VÈZES, *Bl.* [3] 19, 877; BL., *A. ch.* [8] 6, 136). Kupfer-  
farbige Nadeln. —  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$  (SÖ., *Bl.* [2] 45, 189, 190; vgl. SÖ., *Z. a. Ch.* 6, 45;  
VÈZES, *Bl.* [3] 19, 878; W., *Z. a. Ch.* 3, 317). Gelbe Krystalle. Monoklin prismatisch (DUFET,  
*C.* 1902 II, 1498). *D.*: 3,03 (SÖ.). Über die Einw. von Kaliumnitrit: SÖ., *B.* 21 Ref., 567.

Stehende Zeichenerklärung auf S. 512.

Über eine kupferfarbige Modifikation vgl.: W., *Z. a. Ch.* 3, 317; 12, 50; 21, 380, 387; Sö., *Z. a. Ch.* 6, 45, 47; BLONDEL, *A. ch.* [8] 6, 136. —  $Cu[Pt(C_2O_4)_2] + 6 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 192). Graubraune Mikrokristalle. Verliert über Schwefelsäure 3 Mol. Wasser. —  $Ag_2[Pt(C_2O_4)_2] + 2 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191). Gelbliches Krystallpulver. —  $Mg[Pt(C_2O_4)_2] + 6 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191; vgl. Sö., *Z. a. Ch.* 6, 45; W., *Z. a. Ch.* 3, 317; 12, 50; 21, 380; BLONDEL, *A. ch.* [8] 6, 136). Braune kupferglänzende Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$   $5\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. —  $Ca[Pt(C_2O_4)_2] + 4 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191; W., *Z. a. Ch.* 21, 383). B. Aus der gelben Modifikation  $Ca[Pt(C_2O_4)_2] + 8 H_2O$  (s. u.) durch Erhitzen der wäßr. Lösung (W.). Dunkelrote Krystallblättchen (W.). Löst sich langsam in heißem Wasser. Die heiße wäßr. Lösung ist gelb gefärbt und scheidet beim Abkühlen die gelbe Modifikation (mit  $8 H_2O$ ) ab (W.). Verliert bei  $100^\circ$  1  $H_2O$  (Sö.). Über die Einw. von Ammoniak: Sö., *B.* 21 Ref., 567. —  $Ca[Pt(C_2O_4)_2] + 6\frac{1}{2} H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191). Olivgrüne Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$   $4\frac{1}{2} H_2O$ . —  $Ca[Pt(C_2O_4)_2] + 8 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191; W., *Z. a. Ch.* 21, 382). B. Calciumchlorid fällt aus einer heißen gesättigten Lösung von platinoxalsaurem Natrium  $Na_2[Pt(C_2O_4)_2]$  (s. S. 531) einen dunkelgelben, voluminösen Niederschlag, aus dessen Lösung das Salz sich in gelben Krystallen abscheidet (W.). Löslich in Wasser. Geht beim Erhitzen mit Wasser größtenteils in die rote Modifikation  $Ca[Pt(C_2O_4)_2] + 4 H_2O$  (s. o.) über (W.). Verliert bei  $100^\circ$  5  $H_2O$  (Sö.). Über die Einw. von Ammoniak: Sö., *B.* 21 Ref., 567. —  $Sr[Pt(C_2O_4)_2] + 3 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191). Orangefarbige Krystalle. Bleibt bei  $100^\circ$  unverändert. —  $Sr[Pt(C_2O_4)_2] + 3\frac{1}{2} H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191; vgl. Sö., *Z. a. Ch.* 6, 45; W., *Z. a. Ch.* 3, 317; 12, 50; 21, 380; BLONDEL, *A. ch.* [8] 6, 136). Braune Krystalle. Verliert bei  $100^\circ$   $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. —  $Sr[Pt(C_2O_4)_2] + 6\frac{1}{2} H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191). Grauviolette Mikrokristalle. Verliert bei  $100^\circ$  3 Mol. Wasser. —  $Ba[Pt(C_2O_4)_2] + 2 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191). Orangefarbige Mikrokristalle. Bleibt bei  $100^\circ$  unverändert. —  $Ba[Pt(C_2O_4)_2] + 3 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191). Bräunlichgrün. Amorph. Bleibt bei  $100^\circ$  unverändert. —  $Zn[Pt(C_2O_4)_2] + 7 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191; vgl. Sö., *Z. a. Ch.* 6, 45; W., *Z. a. Ch.* 3, 317; 12, 50; 21, 380; BLONDEL, *A. ch.* [8] 6, 136). Kupferrote Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$  5 Mol. Wasser. —  $Cd[Pt(C_2O_4)_2] + 4 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 192). Orangefarbige Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$   $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. —  $Cd[Pt(C_2O_4)_2] + 4\frac{1}{2} H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 192). Grüne Nadeln. Verliert bei  $105^\circ$  1 Mol. Wasser. —  $Cd[Pt(C_2O_4)_2] + 5 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191). Olivengrüne Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$  2 Mol. Wasser. —  $Hg_2[Pt(C_2O_4)_2] + 1\frac{1}{2} H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 192). Gelbes Pulver. Verliert bei  $100^\circ$   $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. —  $Hg_2[Pt(C_2O_4)_2] + 2 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 192). Hellgelber amorpher Niederschlag. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei. —  $YH[Pt(C_2O_4)_2] + 12 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 192; vgl. Sö., *Z. a. Ch.* 6, 45; W., *Z. a. Ch.* 3, 317; 12, 50; 21, 380; BLONDEL, *A. ch.* [8] 6, 136). Kupferglänzende Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$  8 Mol. Wasser. —  $YNa[Pt(C_2O_4)_2] + 12 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 193; vgl. Sö., *Z. a. Ch.* 6, 45; W., *Z. a. Ch.* 3, 317; 12, 50; 21, 380; BLONDEL, *A. ch.* [8] 6, 136). Dunkelkupferrote Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$  8 Mol. Wasser. —  $YK[Pt(C_2O_4)_2] + 12 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 192). Dunkelbraune Mikrokristalle. Verliert bei  $100^\circ$  7 Mol. Wasser. —  $La_2[Pt(C_2O_4)_2] + 20 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 192). Gelbe Nadeln. Verliert bei  $110^\circ$  9 Mol. Wasser. —  $LaNa[Pt(C_2O_4)_2] + 12 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 192). Bräunliche Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$  8 Mol. Wasser. —  $Ce_2[Pt(C_2O_4)_2] + 16 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 192). Dunkelgelbe Prismen. Verliert bei  $100^\circ$  7 Mol. Wasser. —  $Di_2[Pt(C_2O_4)_2] + 18 H_2O$  (Di = Gemisch von Pr und Nd) (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 192). Rötlichgelbe Krystalle. Verliert bei  $100^\circ$  9 Mol. Wasser. —  $DiNa[Pt(C_2O_4)_2] + 12 H_2O$  (Di = Gemisch von Pr und Nd) (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 192). Bräunliche Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$  7 Mol. Wasser. —  $Th[Pt(C_2O_4)_2] + 18 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 193). Dunkelbraune Krystalle. Verliert bei  $100^\circ$  14 Mol. Wasser. —  $Pb[Pt(C_2O_4)_2] + 3 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 192). Existiert in zwei Modifikationen, einer amorphen braunen, die bei  $100^\circ$   $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser verliert, und einer kristallinen gelben, die bei  $100^\circ$  2 Mol. Wasser abgibt. —  $Mn[Pt(C_2O_4)_2] + 7 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191; vgl. Sö., *Z. a. Ch.* 6, 45; W., *Z. a. Ch.* 3, 317; 12, 50; 21, 380; BLONDEL, *A. ch.* [8] 6, 136). Kupferrote Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$  5 Mol. Wasser. —  $Fe[Pt(C_2O_4)_2] + 6 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191; vgl. Sö., *Z. a. Ch.* 6, 45; W., *Z. a. Ch.* 3, 317; 12, 50; 21, 380; BL., *A. ch.* [8] 6, 136). Kupferrote Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$  4 Mol. Wasser. —  $Co[Pt(C_2O_4)_2] + 8 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191; vgl. Sö., *Z. a. Ch.* 6, 45; W., *Z. a. Ch.* 3, 317; 12, 50; 21, 380; BL., *A. ch.* [8] 6, 136). Kupferrote Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$  6 Mol. Wasser. —  $Ni[Pt(C_2O_4)_2] + 7 H_2O$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 191). Bräunlichgrüne Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$  5 Mol. Wasser. —  $[Pt(NH_3)_4][Pt(C_2O_4)_2]$  (Sö., *Bl.* [2] 45, 189, 192, 193). Existiert in zwei Modifikationen. a) Dunkelblaue Krystalle. D: 3,48. b) Schwefelgelbes Krystallpulver. D: 3,51. ● — ●  $Na_2[Pt(C_2O_4)(NO_3)_2] + H_2O$  (VÉZES, *Bl.* [3] 29, 83). B. Durch Umsetzung des Bariumsalzes  $Ba[Pt(C_2O_4)(NO_3)_2]$  (s. S. 533) mit Natriumsulfat. Dunkelgelb. Triklin pinakoidal (DUFER, *Bl.* [3] 29, 84; *Z. Kr.* 41, 178). Löslich in etwa 4 Tln. kaltem Wasser und in 1 Tl. siedendem Wasser. Verliert das Krystallwasser langsam bei  $100^\circ$ , rasch zwischen  $150-200^\circ$ . Zersetzt sich bei höherer Temperatur

*Siehe Zeichenerklärung auf S. 512.*

im Sinne der Gleichung:  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2] = \text{Pt} + 2\text{NaNO}_2 + 2\text{CO}_2$ . —  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2] + \text{H}_2\text{O}$  (V., C. r. 125, 525; Bl. [3] 21, 143, 481; 25, 159; 27, 930). B. Bei Einw. von Oxalsäure auf Kaliumplatosenitrit oder durch Mischen von Lösungen des Platosenitrits und des Platosoxalats. Hellgelb. Monoklin prismatisch (GOGUEL, Bl. [3] 21, 483; Z. Kr. 34, 629; DURET, C. 1902 II, 1498). Löslich in 60 Tln. kaltem Wasser und 7 Tln. siedendem Wasser; unlöslich in Alkohol. Zerfällt bei 240° unter lebhafter Reaktion in metallisches Platin, Kaliumnitrit und Kohlendioxyd. Die Halogene bzw. Halogenwasserstoffsäuren ersetzen gleichzeitig die Oxalsäure- und die beiden Nitrit-Gruppen gegen Halogen unter Bildung von  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$  bzw.  $\text{PtI}_2$ . Ammoniak bildet Platosamminnitrit  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$  (V., Bl. [3] 27, 931). —  $\text{AgK}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2] + \text{H}_2\text{O}$  (V., Bl. [3] 27, 933). Farblose monokline (D., Bl. [3] 27, 933; Z. Kr. 41, 178) Prismen. Löslich in etwa 1000 Tln. kaltem und 50 Tln. siedendem Wasser. Verliert bei 110° das Krystallwasser und zersetzt sich bei 250°. —  $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2] + 5\text{H}_2\text{O}$  (V., Bl. [3] 25, 159). Goldgelb. Monoklin prismatisch (D., C. 1902 II, 1498). Löslich in 40 Tln. kaltem Wasser und 10 Tln. siedendem Wasser. —  $\text{BaK}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{NO}_2)_2] + 4\text{H}_2\text{O}$  (V., Bl. [3] 25, 163). Gelbbraun. Rhombisch (D., C. 1902 II, 1498). ● ● =  $\text{PtTh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (SÖDERBAUM, Bl. [2] 45, 189, 193). Orangefarbiges Krystallpulver. Verliert bei 100° das ganze Krystallwasser. —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{O}_4)]_2\text{PtCl}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  s. S. 528. —  $[\text{Pt}(\text{S}(\text{C}_3\text{H}_7)_2)_2]\text{C}_2\text{O}_4$  s. S. 531.

●  $\text{Na}_8\text{Pt}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_{10} + 20\text{H}_2\text{O}$  (WERNER, Z. a. Ch. 21, 386; vgl.: DÖBEREINER, Ann. d. Physik 27, 243; 28, 180; SOUCHAY, LENNEN, A. 105, 256; SÖDERBAUM, Bl. [2] 45, 189, 190; WERNER, Z. a. Ch. 3, 317; 12, 50; 21, 380; VÈZES, Bl. [3] 19, 876; BLONDEL, A. ch. [8] 6, 136). B. Beim Einleiten einiger Blasen Chlor in eine heiße wäbr. Lösung von platosoxalsaurem Natrium  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  (S. 531). Kupferbraune Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser. Einw. von Kaliumnitrit: Sö., B. 21 Ref., 567. Verpufft beim Erhitzen (W.; vgl. SOU., L.). —  $\text{K}_8\text{Pt}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_{10} + 12\text{H}_2\text{O}$  (WERNER, Z. a. Ch. 21, 387; vgl.: Sö., Z. a. Ch. 6, 45, 47; Bl. [2] 45, 189, 190; WERNER, Z. a. Ch. 3, 317; 12, 50; 21, 380; VÈZES, Bl. [3] 19, 877; BLONDEL, A. ch. [8] 6, 136). Etwas heller gefärbt als das entsprechende Natriumsalz. Einw. von Kaliumnitrit: Sö., B. 21 Ref., 567. ● ●  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]\text{C}_2\text{O}_4$  (GROS, A. 27, 252; CLEVE, J. 1867, 330). Weißer Niederschlag (G.). Unlöslich in Wasser. — ●  $\text{H}_2[\text{PtO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 5\text{H}_2\text{O}$  (BLONDEL, A. ch. [8] 6, 134). B. Aus dem zugehörigen Silbersalz (s. u.) durch die entsprechende Menge Salzsäure. Gelbliche Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bald. Verliert im Vakuum 3  $\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{K}_2[\text{PtO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 2\text{H}_2\text{O}$  (BL., A. ch. [8] 6, 129). B. Zu einer Lösung von Kaliumplatosoxalat in 15 Tln. warmem Wasser fügt man bei 60–70° vorsichtig Hydroperoxyd oder man bereitet aus dem Kaliumplatosoxalat über das Silbersalz die freie Säure, behandelt diese mit Hydroperoxyd, fügt die nötige Menge Kalilauge hinzu und engt die Lösung bei 50° ein. Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Verändert sich am Licht schnell. Explodiert bei raschem Erhitzen. —  $\text{Ag}_2[\text{PtO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] + 2\text{H}_2\text{O}$  (BL., A. ch. [8] 6, 133). Goldgelbe Krystalle. ● ● = ●  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2]$  (WERNER, Z. a. Ch. 21, 384). B. Man leitet Chlor in eine heiße Suspension von platosoxalsaurem Natrium in Wasser. Hellgelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird an der Luft braun und verpufft beim Erhitzen. —  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2] + \text{H}_2\text{O}$  (W., Z. a. Ch. 21, 384). Hellgelbe Krystalle, die in ihrem Verhalten ganz dem Natriumsalz entsprechen. —  $\text{Ca}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}_2] + 6\text{H}_2\text{O}$  (W., Z. a. Ch. 21, 385). Dunkelgelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Beständiger als die Alkalisalze. ● ● =  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{C}_2\text{O}_4)]_2\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$  (s. S. 528).  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{C}_2\text{O}_4)]_2\text{PtCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  (s. S. 528).  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PtCl}_6)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (s. S. 528).

Oxalate solcher basischer organischer Verbindungen,  
welche im Handbuche an früherer Stelle als die Oxalsäure selbst  
behandelt sind.

$[\text{S}(\text{CH}_3)_3]_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (Trimethylsulfoniumoxalat) (BROWN, BLAIRIE, Bl. [2] 31, 413). Hygroskopische Tafeln. Zerfällt bei 140° in Dimethylsulfid und Oxalsäuredimethylester. —  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (saures Oxalat des O-Äthyl-hydroxylamins) (GÜRKE, A. 205, 275). Farbloses Pulver. —  $\begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{Hg} \\ \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{Hg} \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot \begin{array}{c} \text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \\ \text{Hg} \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \end{array}$  (Oxalat der Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Hg}_4$ , Bd. I, S. 765) (SAND, GENSSLER, B. 36, 3703). B. Aus dem entsprechenden Acetat mit Ammoniumoxalat. —  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (Oxalat des Formamidoxims) (LOSSEN, SCHIFFERDECKER, A. 166, 298). Flache Prismen. Schwer löslich in Wasser. —  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (Oxalat des Acetamids). Rhombisch (-bisphenoidische?) (WYROUBOW, A. ch. [7] 5, 117; vgl. GROTH, Ch. Kr. 3, 188) Krystalle (aus Wasser) (TOPIN, A. ch. [7] 5, 116). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (Dioxalat des Acetamids). Triklin-pinakoidale (WYROUBOW, A. ch. [7] 5, 114; vgl. GROTH, Ch. Kr. 3, 188) Krystalle (aus Wasser) (TOPIN, A. ch. [7] 5, 111). F: 129°. Löslich in 10 Tln. Wasser.

Stehe Zeichenerklärung auf S. 512.

## Ester der Oxalsäure.

**Monomethylester der Oxalsäure, Monomethyloxalat, „Methyloxalsäure“**  
 $C_2H_4O_4 = HO_2C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Das Kaliumsalz bildet sich aus Oxalsäuredialkylestern und einer Lösung von Kaliummethylat in Methylalkohol (LOSSEN, KÖHLER, A. 262, 203; vgl. SALOMON, B. 8, 1509). Die freie Säure entsteht neben Oxalsäuredimethylester bei der Destillation von wasserfreier Oxalsäure mit absolutem Methylalkohol (ANSCHÜTZ, SCHÖNFELD, B. 19, 1442; vgl. A., B. 16, 2413). — Fest. Schmilzt bei Blutwärme.  $Kp_{15}$ : 108–109° (A., SCH.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren im Einschlußrohr in Oxalsäure und deren Dimethylester (A., A. 254, 6). —  $KC_2H_3O_4$ . Blättchen (SA.; A., A. 254, 9).

**Dimethylester, Oxalsäuredimethylester, Dimethyloxalat**  $C_4H_4O_8 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Destillation von Oxalsäure oder Kleesalz mit Methylalkohol und Schwefelsäure (DUMAS, PÉLIGOT, A. ch. [2] 58, 44; A. 15, 32; WÖHLER, A. 81, 376). — Darst. Bei 100° getrocknete Oxalsäure wird in kochendem Methylalkohol gelöst und die Lösung dann abgekühlt (ERLENMEYER, J. 1874, 572). — Monoklin-prismatische (LOSCHMIDT, J. 1865, 375; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 138) Tafeln. F: 54,0° (WEGER, A. 221, 86), 52,5° (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, J. pr. [2] 40, 349).  $Kp$ : 163,3° (korr.) (WEGER);  $Kp_{763,3}$ : 163,5° (korr.) (DELEFFS, J. 1854, 26).  $D^{20}_4$ : 1,1479 (WEGER);  $D^{20}_D$ : 1,1199 (EIJKMAN, R. 12, 275).  $D^{-180}$ : 1,5278 (DEWAR, Chem. N. 91, 218). Ausdehnung: KOPF, A. 95, 322; WEGER. Molekulare Gefrierpunktniedrigung: 54 (LACHMANN, Ph. Ch. 22, 171), 52,87 (AMPOLA, RIMATORI, R. A. L. [5] 5 II, 404), 50 (AUWERS, Ph. Ch. 32, 55);  $n^{20}_D$ : 1,37734;  $n^{20}_B$ : 1,38403 (EIJKMAN). Schmelzwärme: BRUNER, B. 27, 2106. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 402,4 Cal., bei konstantem Druck: 402,1 Cal. (ST., K., L., J. pr. [2] 40, 349). Dielektrizitätskonstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 310. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 160.

Bei der elektrolytischen Reduktion des Dimethyloxalates, gelöst in 2½%iger Schwefelsäure, mit Bleielektroden entsteht Glyoxylsäuremethylester (KINZLBERGER & Co., D. R. P. 163842; C. 1905 II, 1699). Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenen Oxalsäuredimethylester wird in geringer Menge Oxalsäure-bis-dichlormethylester gebildet (MALAGUTI, A. ch. [2] 70, 383; A. 32, 49). Beim Chlorieren im Sonnenlicht entsteht Oxalsäure-bis-trichlormethylester (s. Syst. No. 199) (CAHOURS, A. ch. [3] 19, 344; A. 64, 313). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid bei 130° entsteht Methylätherdichlorglykolsäuremethylester (s. S. 542) (ANSCHÜTZ, A. 254, 18). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Dimethyloxalat mit 1 Mol.-Gew. Kaliumacetat in Methylalkohol scheidet sich methyloxalsaures Kalium aus (BROWN, WALKER, A. 274, 70). Dimethyloxalat wird schon von kaltem Wasser bald in Oxalsäure und Methylalkohol gespalten; schneller von Laugen (DUMAS, PÉLIGOT). Geschwindigkeit der Verseifung durch verdünnte wäbr. Ammoniaklösung: QUARTABOLI, G. 33 I, 501. Dimethyloxalat liefert mit trockenem Ammoniak Oxamidäuremethylester (DU., P.), ebenso mit methylalkoholischem Ammoniak (WEDDIGE, J. pr. [2] 12, 435). Mit wäbr. Ammoniak entsteht Oxamid (DU., P.). Reagiert mit äquivalenten Mengen Kaliumalkylat und den entsprechenden Alkoholen unter Bildung der Kaliumsalze der entsprechenden Alkylloxalsäuren (SALOMON, B. 8, 1508; LOSSEN, KÖHLER, A. 262, 203). Liefert mit Antimonpentachlorid in siedendem Chloroform eine Verbindung  $C_4H_4O_4Cl_5Sb_3$  (s. u.). (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, B. 35, 1119). — Dimethyloxalat kondensiert sich unter dem Einfluß von methylalkoholischem Natriummethylat mit Diäthylketon zu 1,3-Dimethyl-cyclopentantrion-(2.4.5) (Syst. No. 694) (CLAISEN, EWAN, A. 284, 248). Die Kondensation mit Buttersäureester mittels Natriums führt zu Dioxydiäthylchinon  $C_2H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup CO-C(OH) \\ \diagdown C(OH)-CO \end{smallmatrix} > C \cdot C_2H_5$  (vgl. den Artikel Diäthylloxalat, S. 535) (FICHTER, A. 361, 384). Bei mehrtägigem gelindem Erwärmen von Dimethyloxalat mit Zink und Äthyljodid und nachfolgender Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht Diäthylglykolsäuremethylester  $HO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (FRANKLAND, DUPPA, Proceedings of the Royal Soc. of London 14, 17; A. 135, 26). Die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid führt zu Tetraphenylglykol (VALEUR, C. r. 136, 694; Bl. [3] 29, 684). — Dimethyloxalat reagiert mit Natriumbenzamid bei 110–130° unter Bildung von symm. Dibenzoyloxamid; daneben entsteht eine Verbindung  $2C_2H_5 \cdot CO \cdot NH_2 + H_2C_2O_4$  (TITHERLEY, Soc. 65, 1680).

Verbindung  $C_4H_4O_4Cl_5Sb_3 = Cl_5Sb \cdot CH_3 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CH_3 \cdot SbCl_4$  oder  $CH_3 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CH(SbCl_4)_3$ . B. Beim Zutropfen von Antimonpentachlorid zu einer Suspension von Dimethyloxalat in siedendem Chloroform (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, B. 35, 1119). — Weiße zerfließliche Tafeln. Unbeständig.

Perchlor-dimethyloxalat  $C_4O_4Cl_8 = CCl_3 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CCl_3$ , s. Syst. No. 199.

**Tetramethylester der Halborthooxalsäure, Trimethoxy-essigsäure-methylester**  
 $C_6H_{12}O_8 = (CH_3 \cdot O)_3C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Darst. Zu einer Lösung von 10,6 g Natrium in 65 g Methylalkohol, verdünnt mit 50 g absolutem Äther, gibt man tropfenweise unter Kühlung 39,8 g

Methylätherdichlorglykolsäuremethylester (s. S. 542) (ANSCHÜTZ, A. 254, 31). — Flüssig.  $Kp_{15}$ :  $76^{\circ}$ ;  $D_4^{20}$ : 1,13116 (A.). — Wird von Phosphorpentachlorid in Oxalsäuredimethylester umgewandelt (A., A. 254, 38). Liefert mit wäbr. Ammoniak Oxamid; mit alkoholischem Ammoniak bei  $100^{\circ}$  Halborthooxamidsäureester; mit Acetamid bei  $180^{\circ}$  Oxamidsäurediacetylamidin (?) (s. S. 554); mit Anilin bei  $150$ – $160^{\circ}$  Oxanilsäurediphenylamidin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$  (ANSCHÜTZ, STIEPEL, A. 306, 16, 17, 18).

**Monoäthylester der Oxalsäure, Monoäthylloxalat, „Äthylloxalsäure“**  $C_2H_5O_4 = HO_2C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Kaliumsalz entsteht aus Dialkylloxalaten und der berechneten Menge in absolutem Äthylalkohol gelösten Kaliumäthylates (LOSSEN, KÖHLER, A. 262, 202; vgl. MITSCHERLICH, *Ann. d. Physik* 32, 664); desgl. bei gelindem Erwärmen des Diäthylloxalates mit Kaliumacetat in konz. wäbr. Lösung (CLAISEN, B. 24, 127). — Darst. Man erhitzt ein Gemenge gleicher Teile sorgfältig entwässerter Oxalsäure und absoluten Alkohols langsam auf  $135^{\circ}$ , läßt erkalten und destilliert die abgegossene Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck bei höchstens  $140^{\circ}$ ; das Destillat wird im Vakuum rektifiziert (ANSCHÜTZ, B. 16, 2413). — Flüssig.  $Kp_{15}$ :  $117^{\circ}$ ;  $D_4^{20}$ : 1,2175 (A.). — Zersetzt sich im Einschlußrohr allmählich in Oxalsäure und deren Diäthylester (A., A. 254, 6). Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Diäthylloxalat, Äthylformiat und Kohlendioxyd; wird von Wasser in Alkohol und Oxalsäure zerlegt (A., B. 16, 2413). Bei anderthalbtägigem Kochen mit Thionylchlorid entsteht Äthylloxalsäurechlorid (DIELS, NAWIASKY, B. 37, 3678). Letzteres entsteht auch beim Behandeln von äthylloxalsaurem Kalium mit Phosphoroxchlorid (HENRY, B. 4, 599) oder mit Phosphorpentachlorid (MOL, R. 26, 381). Äthylloxalsäure liefert bei der Destillation im Vakuum mit Äthylenglykol Oxalsäureäthylenester (Syst. No. 2759) (BISCHOFF, WALDEN, B. 27, 2947). —  $NH_4C_2H_5O_4$ . B. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine ätherische Lösung des Äthylloxalsäureanhydrids (s. S. 541), neben Oxamäthan (MOL, R. 26, 390). Hygroskopisch. Unlöslich in Äther. —  $KC_2H_5O_4$ . Schuppen. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol (CLAISEN, B. 24, 128). Beim Glühen entweichen Alkohol und Diäthylloxalat (HENRY, B. 5, 953).

**Methyläthylester, Methyläthylloxalat**  $C_5H_8O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch vorsichtige Einw. von Methylloxalsäurechlorid (s. S. 541) auf Äthylalkohol unter Kühlung (WIENS, A. 253, 290). — Flüssig.  $Kp$ :  $173,7^{\circ}$  (korr.).  $D_4^{20}$ : 1,15565. Ausdehnung: W., A. 253, 295.

**Diäthylester, Oxalsäurediäthylester, Diäthylloxalat** (häufig Oxalester schlechthin genannt)  $C_6H_{10}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .

**Bildung.** Bei mehrwöchigem Stehen der gesättigten Lösung von Oxalsäure in Alkohol bei  $40$ – $50^{\circ}$ , neben Oxalsäuremonoäthylester (LIEBIG, A. 65, 350). Durch Erhitzen von entwässerter Oxalsäure mit 97%igem Alkohol, neben Ameisensäureester und etwas Kohlen-säurediäthylester (LÖWIG, J. pr. [1] 83, 129; J. 1861, 598; vgl. CAHOURS, DEMARÇAY, C. r. 53, 688; Bl. [2] 27, 510; DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 296; SCHATZKY, H. 17, 88; J. pr. [2] 34, 500; B. 18, Ref., 221). Aus krystallisierter Oxalsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff unter Kühlung (ANSCHÜTZ, PICTET, B. 13, 1176; A., B. 16, 2414). Aus entwässerter Oxalsäure, Chlorwasserstoff und absolutem Alkohol (KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II [Erlangen 1866], S. 15). Aus Kleesalz, Schwefelsäure und Alkohol (DUMAS, BOULLAY, A. ch. [2] 37, 21; TOUSSAINT, A. 120, 237). Beim Einleiten von Dicyan in absolut-alkoholische Salzsäure (VOLHARD, A. 158, 119).

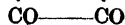
**Darst.** Man leitet Alkoholdampf (aus 2 Tln. Alkohol) in ein auf  $100^{\circ}$  erhitztes Gemisch aus 3 Tln. wasserfreier Oxalsäure und 2 Tln. absolutem Alkohol und destilliert das Gemisch; man schüttelt die bei  $130$ – $180^{\circ}$  siedende Fraktion mit wenig Wasser, trocknet mit Calciumchlorid und destilliert dann nochmals (STEYER, SENG, M. 17, 614; vgl. FRANKLAND, DUPPA, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 1866, 310 Anm.; Z. 1866, 490).

**Physikalische Eigenschaften.** Ölige Flüssigkeit von schwach aromatischem, gewürzhaftem Geruch. Erstarrt im Kältegemisch. F:  $-41^{\circ}$  (FRANCHIMONT, ROUFFAER, R. 13, 338; VON SCHNEIDER, Ph. Ch. 19, 157; 22, 232). —  $Kp_{10,82}$ :  $85^{\circ}$ ;  $Kp_{20,52}$ :  $97^{\circ}$ ;  $Kp_{49,5}$ :  $113,1^{\circ}$ ;  $Kp_{63}$ :  $116,5^{\circ}$ ;  $Kp_{75}$ :  $119^{\circ}$ ;  $Kp_{98,00}$ :  $121,2^{\circ}$  (KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck [Leipzig 1885], S. 91);  $Kp_{717,8}$ :  $182,5$ – $183^{\circ}$  (BOLLE, GUYE, C. 1905 I, 868);  $Kp_{735}$ :  $184,8^{\circ}$  (korr.) (KOPP, A. 94, 299);  $Kp_{740,8}$ :  $184^{\circ}$  (BRÜHL, A. 203, 27);  $Kp_{755,1}$ :  $186^{\circ}$  (korr.) (DELFFS, J. 1854, 26);  $Kp$ :  $186,7^{\circ}$  (korr.) (WEGER, A. 221, 87),  $185,3^{\circ}$  (KAHLBAUM). —  $D_4^{20}$ : 1,1030 (WEGER);  $D_4^{25}$ : 1,0929 (DUMAS, BOULLAY);  $D_4^{27}$ : 1,086 (DELFFS);  $D_4^{28}$ : 1,0815 (KOPP);  $D_4^{29}$ : 1,0793 (BRÜHL, A. 203, 27);  $D_4^{30}$ : 1,08563;  $D_4^{35}$ : 1,07609 (PERKIN, Soc. 45, 508);  $D_4^{40}$ : 1,0786;  $D_4^{45}$ : 1,0376;  $D_4^{50}$ : 1,0093;  $D_4^{55}$ : 0,9164 (BOLLE, GUYE). Ausdehnung: KOPP, A. 94, 299. — Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, mit Alkohol in jedem Verhältnis mischbar. Kryoskopisches Verhalten in Anilin- und Dimethylanilinlösung: AMPOLA, RIMATORI, G. 27 I, 40, 56. —  $n_D^{20}$  (für rotes Licht): 1,3803 (DELFFS);  $n_D^{25}$ : 1,40824;  $n_D^{30}$ : 1,41043;  $n_D^{35}$ : 1,41987 (BRÜHL). — Verdampfungswärme: LUGININ, A. ch. [7] 13, 358; 26, 245. Ver-

brennungswärme: 716,20 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 141. Spezifische Wärme: LUGININ, *A. ch.* [7] 13, 322; 26, 236. Spezifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 380. — Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 310.

*Chemisches Verhalten.* Zerfällt beim Durchleiten durch ein bis zur beginnenden Rotglut erhitztes Rohr in Kohlendioxyd, Äthylen, Ameisensäure und Ameisensäureester, ohne daß nebenbei Kohlenoxyd entsteht (GRASSI, *G.* 27 I, 33). Zerfällt beim Überleiten über gefällte, unterhalb Rotglut entwässerte Tonerde bei 360° in Äthylen, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser (SENDERENS, *C. r.* 146, 1212; *Bl.* [4] 3, 826). Erhitzt man Diäthylloxalat im geschlossenen Rohr, so erfolgt schon bei 200–250° Zersetzung unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Äthylen (ENGLER, GRIMM, *B.* 30, 2923; vgl. WISLICENUS, *B.* 28, 814). — Diäthylloxalat wird beim Erwärmen mit Natrium in Diäthylcarbonat und Kohlenoxyd zerlegt; außerdem entstehen Natriumoxalat und Natriumformiat und andere feste Produkte (ETTLLING, *A.* 19, 18; LÖWIG, WEIDMANN, *Ann. d. Physik* 50, 117; *A.* 36, 300; vgl. LÖWIG, *Ann. d. Physik* 37, 401). Ähnlich wirkt Natriumäthylat (GEUTHER, *Z.* 1868, 656; DITTMAR, CRANSTON, *Soc.* 22, 441; *B.* 2, 716; vgl. ARMSTRONG, *B.* 7, 130). — Bei der Reduktion von Diäthylloxalat durch Einw. von Natriumamalgame auf seine alkoholische Lösung (vgl. auch LÖWIG, *J. pr.* [1] 83, 133; 84, 1; DEBUS, *A.* 166, 109; ECHTS, *B.* 4, 580) entsteht als Hauptprodukt Glyoxylsäure in Form eines Alkoholats ihres Äthylesters; daneben bilden sich Ester der Glykolsäure, Oxomalonsäure bezw. Mesoxalsäure, Traubensäure und Desoxalsäure  $C_3H(OH)_2(CO_2H)_2$  (Syst. No. 267) (W. TRAUBE, *B.* 40, 4944). Beim Schütteln von 3 Mol.-Gew. Oxalester mit 1½%igem Natriumamalgame [entsprechend 5 At.-Gew. Natrium] unter Kühlung auf 10–15° entstehen Desoxalsäureäthylester, Oxalsäure, Traubensäure und Kohlensäureester (STEYER, SENG, *M.* 17, 617). — Beim Chlorieren von Diäthylloxalat im Sonnenlicht entsteht als Endprodukt Perchlordiäthylloxalat (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 74, 300; *A.* 37, 66). — Beim Einleiten von Ammoniak in Diäthylloxalat entsteht zuerst Oxamäthan (DUMAS, BOULLAY, *A. ch.* [2] 37, 37; LIEBIG, *A.* 9, 131; *Du.*, *A. ch.* [2] 54, 241; *A.* 10, 292), schließlich Oxamid (LI., *A.* 9, 12; *Du.*; PHELPS, WEED, HOUSUM, *C.* 1908 I, 350). In alkoholischer Lösung bei 0° entsteht mit der äquimolekularen Menge Ammoniak Oxamäthan (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 196), mit überschüssigem Ammoniak oxamidsaures Ammonium (DE COPPET, *A.* 137, 105). Wäßriges Ammoniak liefert Oxamid (LIEBIG, *A.* 9, 12; *Du.*). Durch Einw. von Natriumamid in Benzol entsteht oxamidsaures Natrium (TITHERLEY, *Soc.* 81, 1529). — 1 Mol.-Gew. Diäthylloxalat liefert mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid bei 130–135° Äthoxy-dichloressigsäureäthylester (s. S. 543) (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 18, 20). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Diäthylloxalat bilden sich je nach den Bedingungen: Oxalylchlorid (FAUCONNIER, *C. r.* 114, 122; *Ber.* 25 Ref., 110; STAUDINGER, *B.* 41, 3562), Oxalsäureäthylesterchlorid (v. RICHTER, *B.* 10, 2228; *Mol.*, *R.* 26, 382) und Trichloressigsäureäthylester (v. R.). Diäthylloxalat reagiert mit Antimonpentachlorid in siedendem Chloroform unter Bildung einer Verbindung  $C_6H_5O_4Cl_5Sb_3$  (S. 538) (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* 35, 1120). — Diäthylloxalat wird langsam durch kaltes, rasch durch heißes Wasser gespalten (DUMAS, BOULLAY). Wärmetönung bei der Verseifung durch Natriumhydroxyd: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 9, 338. Mit wenig alkoholischer Kalilauge wird äthylloxalsaures Kalium gebildet (MITSCHERLICH, *Ann. d. Physik* 32, 664). Dasselbe Salz entsteht bei gelindem Erwärmen mit Kaliumacetatlösung (CLAISEN, *B.* 24, 127).

Eine Lösung von Kaliummethylat in Methylalkohol zerlegt Diäthylloxalat in Äthylalkohol und methyloxalsaures Kalium (SALOMON, *B.* 8, 1509). Ebenso entstehen mit den Lösungen von Kaliumäthylat und -propylat in den zugehörigen Alkoholen die Kaliumsalze der entsprechenden Alkylloxalsäuren (LOSSEN, KÖHLER, *A.* 262, 202). Läßt man Diäthylloxalat mit Methylalkohol und einer Spur Natriummethylat stehen, so bildet sich reichlich Dimethylloxalat (PURDIE, *B.* 20, 1555; *Soc.* 51, 629). — Beim Erhitzen von Diäthylloxalat mit Eisessig entstehen Ameisensäureester und Essigester, daneben Kohlendioxyd; beim Erhitzen mit entwässelter Oxalsäure resultieren lediglich äquimolekulare Mengen Ameisensäureester und Kohlendioxyd (LORIN, *Bl.* [2] 49, 345). — Diäthylloxalat gibt beim Erhitzen mit Acetamid auf 175° Oxamid (BIEHLINGER, BORSUM, *B.* 39, 3352). — Diäthylloxalat verbindet sich unter dem Einfluß des Natriumäthylates mit Aceton je nach den angewandten Mengen zu Acetonoxalsäureester  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (CLAISEN, STYLOS, *B.* 20, 2188), Oxalylaceton  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (CL., ST., *B.* 21, 1142) oder Acetondioxalsäureester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (CL., *B.* 24, 116). Bei der Kondensation des Diäthylloxalates mit Methyläthylketon entstehen Propionylbrenztraubensäureester, Decantetron-(3.5.6.8) und 1-Methyl-cyclopentantrion-(2.4.5)-glyoxylsäure-(3)-äthylester



Die Kondensation mit Diäthylketon führt zu 1.3-Dimethyl-cyclopentantrion-(2.4.5) (Syst. No. 694) (CLAISEN, EWAN, *A.* 284, 247; vgl. DI., SIE., MÜ.). In analoger Weise entsteht mit

**Dibenzylketon** 1,3-Diphenyl-cyclopentantrion-(2.4.5) (Syst. No. 702) (CL., E.). Diäthyl-oxalat gibt mit dem Diäcetylmonoximethyläther in Äther in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 293), in Gegenwart einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat die Verbindung  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 293) (DIELS, STERN, B. 40, 1624). Kondensiert sich mit Dimethylketol in Äther in Gegenwart von Natriumalkoholat zu der Verbindung  $\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$  (Syst. No. 293) (DI., ST., B. 40, 1626). — Bei der Einw. äquimolekularer Mengen Essigester und Natrium oder Natriumäthylat auf Diäthyl-oxalat in ätherischer Lösung wird Oxaleessigsäurediäthylester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  erhalten (WISLICENUS, B. 19, 3225; A. 246, 315). In analoger Weise entsteht mit Propionsäure- bzw. Buttersäureester Methyl- bzw. Äthyl-oxaleessigsäureester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHR} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (ARNOLD, A. 246, 329, 337), mit Phenylessigester Phenyl-oxaleessigsäureester (WIS., B. 20, 591; A. 246, 340), mit  $\beta$ -Phenyl-propionsäureester Benzyl-oxaleessigsäureester (WIS., MÜNZESHEIMER, B. 31, 554). Bei Anwendung von je 2 Mol.-Gew. Natrium oder Natriumäthylat und Essigester auf 1 Mol.-Gew. Oxalester entsteht Oxalyl-diessigsäurediäthylester (Ketipinsäurediäthylester)  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (WIS., B. 20, 590; A. 246, 328). Bei der Kondensation von Diäthyl-oxalat mit Propionsäureester mittels Natriummetall kann neben Methyl-oxaleessigsäureester Dioxydimethylchinon  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{matrix} \text{CO} - \text{C}(\text{OH}) \\ \text{C}(\text{OH}) - \text{CO} \end{matrix} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 798) isoliert werden; die analoge Reaktion findet mit den Estern der Buttersäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, Phenylessigsäure,  $\beta$ -Phenyl-propionsäure statt (FICHTER, WILLMANN, B. 37, 2385; FL., A. 361, 370). Beim Erwärmen eines Gemisches von Diäthyl-oxalat und Chloressigester mit Zink resultiert Ketipinsäureester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (FITTIG, DAIMLER, B. 20, 202). Wird ein Gemisch von Diäthyl-oxalat und Bromisobuttersäureester mit Zink behandelt, so erhält man Dimethyläpfelsäureester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (RASSOW, BAUER, B. 41, 963; J. pr. [2] 80, 92). Bei Verwendung von Magnesium (in Äther) statt Zink erhält man Dimethyl-oxaleessigester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (RA., BA.). Diäthyl-oxalat gibt mit Tetrölsäureester und Natriumamid unter Äther ein ziegelbraunes Natriumsalz, welches mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin ein Hydrazon  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_3$  liefert (FEIST, A. 345, 108). Bei Einw. von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Glutarsäureester und Oxalsäurediäthylester entsteht Cyclopentandion-(4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (DIECKMANN, B. 27, 965; 32, 1931); analog verläuft die Reaktion mit  $\beta$ -Methyl-,  $\beta$ -Phenyl- und  $\beta$ -Dimethyl-glutarsäureester (DIECKMANN, B. 32, 1932). Die Kondensation mit Tricarbaldehydsäureester führt zu Cyclopentandion-(4.5)-tricarbonsäure-(1.2.3)-triäthylester; auch bei der Kondensation mit Propan- $\alpha.\beta.\gamma$ -tetracarbonsäureester wird der letztgenannte Ester erhalten (WISLICENUS, SCHWANHÄUSER, A. 297, 98). Aus Adipinsäureester, Oxalester und Natriumäthylat entsteht Oxaladipinsäureester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 302) (W., SCH., A. 297, 101). Mit Acetondicarbonsäureester erfolgt Kondensation zum Cyclopentantrion-(2.4.5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester (Syst. No. 1368a) (RIMINI, G. 26 II, 375; B. 29 Ref., 1117). Diäthyl-oxalat reagiert mit Bernsteinsäuredinitril und Natrium unter Bildung von  $\alpha.\alpha'$ -Diketo- $\beta.\beta'$ -dicyan-adipinsäurediäthylester (Syst. No. 314) (MICHAEL, Am. 30, 160). Mit Glutarsäuredinitril und Natrium entsteht  $\alpha$ -Keto- $\beta.\beta'$ -dicyan-valeriansäureester (Syst. No. 302) (MI.). — Bei Gegenwart von Natriumäthylat liefert Oxalester mit Harnstoff in alkoholischer Lösung das Natriumsalz der Parabansäure  $\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \begin{matrix} \text{CO} - \text{NH} \\ \text{CO} - \text{NH} \end{matrix}$  (MICHAEL, J. pr. [2] 35, 458 Anm.). — Einw. des Diäthyl-oxalates auf aliphatische Amine: HOFMANN, J. 1861, 494; 1862, 329; B. 3, 776; DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 295. Mit primären Alkylaminen in wäbr. Lösung entstehen symm. Dialkyl-oxamide (WALLACH, BÖHRINGER, B. 7, 1783; HENRY, C. r. 100, 946; D., B., A. ch. [5] 23, 295), mit Äthylamin ohne Lösungsmittel oder in Alkohol bildet sich außerdem Monoäthyl-oxamid-säureester (WALLACH, WEST, A. 184, 59). Mit Dimethylamin bzw. Diäthylamin entsteht Dialkyl-oxamid-säureester (FRANCHIMONT, ROUFFAER, R. 13, 339). Diäthyl-oxalat gibt mit Glykokoll und Alkali Oxalyl-diglykokoll  $\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (KERP, UNGER, B. 30, 580). — Durch mehrtägiges gelindes Erwärmen von Diäthyl-oxalat mit Zinkdiäthyl oder mit Äthyljodid und amalgamiertem Zink und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht Diäthylglykolsäureäthylester  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{HO})\text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ; mit einer Mischung von Äthyljodid und Methyljodid entsteht Methyläthylglykolsäureäthylester (FRANKLAND, Proceedings of the Royal Soc. of London 12, 396; A. 126, 109; FR., DUPPA, Proc. of the R. Soc. 13, 140; 14, 83; A. 133, 80; 135, 37). Diäthyl-oxalat kann durch Einw. von Magnesiummethyljodid in Pinakon  $(\text{CH}_3)_2(\text{HO})\text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$  übergeführt werden (VALEUR, C. r. 132, 834).

In Gegenwart von Natriumäthylat verbindet sich Diäthyl-oxalat mit o- oder p-Nitroderivaten des Toluols und Xylois unter Austritt von Alkohol zu substituierten Phenylbrenz-

traubensäureestern (REISSERT, *B.* 30, 1032). Einw. von Diäthylloxalat auf Phenole in Gegenwart von Natrium: TINGLE, O'BYRNE, *Am.* 25, 496. Diäthylloxalat vereinigt sich mit Hippursäureester unter dem Einfluß des Natriumäthylates in Äther zur Natriumverbindung des Oxalhippursäureesters  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (WISLICENUS, *B.* 24, 1258). — Beim Erhitzen von Diäthylloxalat mit Anilin entsteht symm. Diphenyloxamid (R. MEYER, SEELIGER, *B.* 29, 2640). Auch die Reaktion mit den Halogenmagnesiumverbindungen der primären aromatischen Amine führt zur Bildung symm. disubstituierter Oxamide:  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 4 R \cdot NH \cdot MgI = (R \cdot NH)_2C(O \cdot MgI) \cdot (IMg \cdot O)C(NH \cdot R)_2 + 2 IMg \cdot O \cdot C_2H_5; (R \cdot NH)_2C(O \cdot MgI) \cdot (IMg \cdot O)C(NH \cdot R)_2 + 2 HCl = 2 MgICl + 2 R \cdot NH_2 + R \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot R$ ; bisweilen entsteht auch in sehr geringer Menge ein Ester  $R \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (BODROUX, *C. r.* 142, 401). Diäthylloxalat liefert bei der Kondensation mit tertiären aromatischen Aminen in Gegenwart von Aluminiumchlorid je nach den Bedingungen p-Dialkylamino-phenylglyoxylsäureester, p,p'-Bis-dialkylaminophenyl-glykolsäureester und p,p',p''-Tris-dimethylaminophenyl-essigester (GUYOT, *C. r.* 144, 1051, 1120; *Bl.* [4] 1, 934, 937). Bei der Reaktion des Diäthylloxalats mit Acetanilid und Natriumäthylat in Benzol entsteht in geringer Menge die Natriumverbindung des Oxalelessigsäure-äthylester-anilides  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , als Hauptprodukt eine Verbindung  $C_{10}H_8O_3NNa$  (s. bei Acetanilid, Syst. No. 1607) (WISLICENUS, SATTLEB, *B.* 24, 1248). Dem Acetanilid analog verhält sich p-Acettoluidid;

Propionanilid liefert Oxalpropionsäureanil  $CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ ; N-Äthyl-acetanilid (in

Äther) reagiert unter Bildung von Oxalelessigsäure-äthylester-äthylanilid (WIS., SA.). Beim Kochen von Diäthylloxalat mit o-Phenylendiamin entsteht o-Phenylloxamid  $C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO$

(Syst. No. 3591); analog reagiert o-Toluyldiamin [ $CH_3:NH_2:NH_2 = 1:3:4$ ] (R. MEYER, SEELIGER, *B.* 29, 2641). Beim Kochen mit m- oder p-Phenylendiamin entstehen m- resp. p-Phenylendioxamidsäureäthylester  $C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (R. MEYER, SEELIGER, *B.* 29, 2641). Mit o-Amino-phenol entsteht Bis-o-oxypheyl-oxamid [ $-CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ ]<sub>2</sub> (R. MEYER, SEELIGER, *B.* 29, 2641). — Oxalester liefert mit Phenylmagnesiumbromid Benzpinakon (VALEUR, *C. r.* 139, 480; *Bl.* [3] 31, 1218; vgl. DILTHEY, LAST, *B.* 37, 2640, 3775; ACREE, *Am.* 33, 190).

Bei der Kondensation von Diäthylloxalat mit Phthalid in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht Phthalidoxalester  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix}$  (Syst. No. 2620) (WISLICENUS, *A.* 246, 343).

Verwendung von Diäthylloxalat zur Trennung der Gemische von primären, sekundären und tertiären Aminen: DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 295; vgl. A. W. HOFMANN, *J.* 1862, 329; *B.* 3, 776.

Verbindungen von Diäthylloxalat mit Metallsalzen  $C_6H_{10}O_4 + AlCl_3$ . Pulver (aus Schwefelkohlenstoff) (WALKER, SPENCER, *Soc.* 85, 1107). —  $C_6H_{10}O_4 + TiCl_4$  und  $C_6H_{10}O_4 + 2TiCl_4$ . Unbeständige Verbindungen (DEMARÇAY, *C. r.* 76, 1414; *Bl.* [2] 20, 127). —  $C_6H_{10}O_4 + SnCl_4$ . Nadeln. Sehr leicht veränderlich (LEWY, *J. pr.* [1] 37, 482). —  $C_6H_{10}O_4 + 2SbCl_5$ . *B.* Aus Oxalester und Antimonpentachlorid in stark gekühltem Chloroform (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* 35, 1120). Sehr zerfließliche Nadeln; geht durch Verlust von Salzsäure leicht in die Verbindung  $Cl_4Sb \cdot C_2H_4 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 (SbCl_4)_2$  (s. u.) über. —  $C_6H_{10}O_4 + H_4Fe(CN)_6$ . Rhombische Tafeln (BAEYER, VILLIGER, *B.* 34, 2692).

Umwandlungsprodukte des Diäthylloxalats, deren Konstitution ungewiß ist.

Verbindung  $C_6H_4O_4Cl_{12}Sb_3 = Cl_4Sb \cdot C_2H_4 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 (SbCl_4)_2$ . *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und Antimonpentachlorid in siedendem Chloroform (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* 35, 1120). — Tafeln (aus Chloroform). Ziemlich luftbeständig.

Polymeres Äthylloxalat  $(C_4H_4O_4)_x$ . *B.* Beim Erhitzen von überschüssigem Oxalsäurediäthylester mit Glykol (BISCHOFF, *B.* 40, 2805). — Kristalle (aus Oxalsäurediäthylester). F: 171–172°. Geht bei der Destillation teilweise in das bei 149–150° schmelzende Äthylloxalat  $C_4H_4O_4$  (Syst. No. 2759) über. Löst sich in konz. Schwefelsäure und wird von ihr beim Erwärmen unter Schwärzung und Entwicklung von Kohlenoxyd zersetzt.

Verbindung  $C_6H_4O_4 = CH_2 \cdot \begin{matrix} CO \cdot CH(OH) \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \cdot CO \end{matrix} \cdot CH_2$  (?). *B.* Aus Dimethylketol  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$  und Oxalsäurediäthylester in Äther bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat (DIELS, STERN, *B.* 40, 1626). — Prismen mit abgeschrägten Endkanten (aus Alkohol). Sintert von 150°, schmilzt bei 158° unter Zersetzung. Leicht löslich in Methylalkohol, warmem Alkohol und warmem Wasser, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Gibt in wäbr. Lösung mit Alkalien und Alkalicarbonaten eine gelbe, mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. Schmeckt zunächst sauer, dann herb. Reduziert Fehlingsche Lösung beim Erwärmen und Silberoxyd beim Kochen mit Wasser. Liefert

mit p-Phenylendiamin eine Verbindung  $C_{12}H_{12}O_3N_2$  (s. u.) mit Phenylhydrazin ein Bisphenylhydrazon  $C_{18}H_{18}O_3N_4$  und mit Diazomethan in Äther einen Methyläther.

**Methyläther** der Verbindung  $C_6H_6O_4$ :  $C_6H_6O_4 = C_6H_5O_4(CH_3)$ . *B.* Beim Eintragen der Verbindung  $C_6H_6O_4$  (s. S. 538) in eine ätherische Lösung von Diazomethan (DIELS, STERN, *B.* 40, 1628). — Blättchen (aus Äther + Alkohol). *F.* 91°. Leicht löslich in Chloroform, sehr leicht in warmem Alkohol, Methylalkohol und Benzol, schwer in Äther. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Reduziert FEHLINGSche Lösung beim Erwärmen.

**Bisphenylhydrazon** der Verbindung  $C_6H_6O_4$ :  $C_{18}H_{18}O_3N_4 = C_6H_5O_4(N:NH \cdot C_6H_5)_2$ . Krystalle (aus Pyridin + Alkohol) (DIELS, STERN, *B.* 40, 1628). — *F.* 144,5° (Zers.). Unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Methylalkohol, leicht in Eisessig und Pyridin.

**Verbindung  $C_{12}H_{12}O_3N_2$ .** *B.* Aus der Verbindung  $C_6H_6O_4$  (s. S. 538), salzsaurem o-Phenylendiamin und Kaliumacetat in Wasser bei gelindem Erwärmen (DIELS, STERN, *B.* 40, 1627). — Hellrote Nadeln. Sintert von 220°, schmilzt bei 237°. Leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Äther, Alkohol, Methylalkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die beim Verdünnen in Rosa umschlägt.

**Perchlordiäthylloxalat**  $C_4O_4Cl_{10} = CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$  s. S. 540.

**Dimethyldiäthylester** der Halborthooxalsäure  $C_8H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)(C_2H_5 \cdot O)_2C \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methoxydichloressigsäuremethylester (S. 542) durch 14-stündiges Erwärmen mit der berechneten Menge Natrium und der berechneten Menge Alkohol in Äther (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 35) oder durch Einleiten von Ammoniak in die gekühlte ätherisch-äthylalkoholische Lösung (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* 306, 8). — Flüssig.  $Kp_{12}$ : 89° (A., St.);  $Kp_{13}$ : 90–92° (A.).

**Methyltriäthylester** der Halborthooxalsäure  $C_9H_{18}O_5 = (C_2H_5 \cdot O)_3C \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder  $(CH_3 \cdot O)(C_2H_5 \cdot O)_2C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Methoxydichloressigsäuremethylester und der berechneten Menge Natrium in überschüssigem Äthylalkohol und Äther (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 35). — Flüssig.  $Kp_{12}$ : 94,5–96,5°.

**Tetraäthylester** der Halborthooxalsäure, **Triäthoxy-essigsäure-äthylester**  $C_{10}H_{20}O_5 = (C_2H_5 \cdot O)_3C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Äthoxydichloressigsäureäthylester und der berechneten Menge Natrium in Äthylalkohol und Äther (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 32). Man trägt allmählich 2 Mol.-Gew. Pyridin in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Äthoxydichloressigsäureäthylester und 2 Mol.-Gew. absol. Äther ein und zersetzt die Masse nach beendeter Reaktion mit Wasser (BLAISE, MAIRE, *A. ch.* [8] 15, 565). — Flüssig.  $Kp_{12}$ : 98°;  $D_4^{20}$ : 1,00196 (A.). — Liefert bei der Einw. von 5 Mol.-Gew. Äthylmagnesiumjodid 3-Äthyl-hexanol-(3)-on-(4) (B., M.).

**Monopropylester** der Oxalsäure, **Monopropylloxalat**  $C_5H_8O_4 = HO_2C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus wasserfreier Oxalsäure und absol. Propylalkohol bei 135° (ANSCHÜTZ, SCHÖNFELD, *B.* 19, 1442; vgl. A., *B.* 16, 2413). — Flüssig.  $Kp_{13}$ : 118–119° (A., SCH.).  $D_4^{20}$ : 1,1578 (A., A. 254, 6). — Zersetzt sich von selbst in Oxalsäure und Dipropylloxalat (A., A. 254, 6).

**Dipropylester**, **Dipropylloxalat**  $C_6H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Destillation wasserfreier Oxalsäure mit absol. Propylalkohol (CAHOUS, *C. r.* 77, 745; *Bl.* [2] 21, 77). Unterwirft man ein Gemenge von Propyl- und Isopropylalkohol mit trockener Oxalsäure der Destillation, so wird fast ausschließlich normales Dipropylloxalat gebildet (CAHOUS, DEMARÇAY, *C. r.* 83, 693; *B.* 9, 1610). — Flüssigkeit von aromatischem Geruch.  $Kp$ : 209–211°;  $D_4^{22}$ : 1,018 (C.);  $Kp$ : 213,5° (korr.);  $D_4^{20}$ : 1,0384 (WIENS, *A.* 253, 295).  $Kp_{786,5}$ : 214–215° (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 380). Ausdehnung: WIENS. Spezifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen: SCHIFF. — Wird von warmem Wasser leicht zersetzt (C.). Mit wäbr. Ammoniak entsteht Oxamid, mit der berechneten Menge alkoh. Ammoniak Oxamidsäurepropylester (C.).

**Tetrapropylester** der Halborthooxalsäure  $C_{14}H_{26}O_5 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)_3C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Propyloxy-dichloressigsäure-propylester und der berechneten Menge Natrium in Propylalkohol und Äther (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 32). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $Kp$ : 256–257°;  $Kp_{12}$ : 129–130°.  $D_4^{20}$ : 0,95657.

**Monoisopropylester** der Oxalsäure, **Monoisopropylloxalat**  $C_5H_8O_4 = HO_2C \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Analog dem Monopropylloxalat (ANSCHÜTZ, SCHÖNFELD, *B.* 19, 1442; vgl. A., *B.* 16, 2413). — Flüssig.  $Kp_{13}$ : 111° (A., SCH.).  $D_4^{20}$ : 1,1657 (A., A. 254, 6). — Zerfällt bei der Destillation an der Luft in Diisopropylloxalat, Isopropylformiat, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (A., A. 254, 7). Zerfällt beim Aufbewahren in Oxalsäure und Diisopropylloxalat (A., A. 254, 6). —  $KC_5H_7O_4$  (A., A. 254, 9).

**Diisopropylester**, **Diisopropylloxalat**  $C_6H_{10}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von oxalsaurem Silber mit Isopropyljodid in Äther (ERLENMEYER, *A.* 139, 229). — Flüssig. Siedet gegen 190°.

**Dibutylester, Dibutyloxalat**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Flüssig. Kp: 243,4° (korr.);  $D_4^{20}$ : 1,0099 (WIENS, A. 253, 296). Ausdehnung: WIENS.

**Diisobutylester, Diisobutyloxalat**  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Stark aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 224–226°;  $D_4^{20}$ : 1,002 (CAHOUS, C. r. 77, 1407; BL [2] 21, 358). Kp<sub>758,3</sub>: 229° (R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 381). Spezifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen: SCHIFF.

**Tetraisobutylester der Halborthooxalsäure**  $C_{18}H_{34}O_8 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]$ . B. Aus Isobutyloxy-dichloressigsäureisobutylester und der berechneten Menge Natrium in Isobutylalkohol und Äther (ANSCHÜTZ, A. 254, 33). — Kp<sub>10</sub>: 146°.  $D_4^{20}$ : 0,92083.

**Di-akt.-amylester der Oxalsäure, Di-akt.-amyl-oxalat**  $C_{12}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$  (vgl. Bd. I, S. 385). Drehungsvermögen: WALDEN, JK. 30, 767; I. 327.

**Monoisoamylester, Monoisoamyloxalat**  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . —  $Ca(C_7H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$ . Rechtwinklige Blätter. Löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100° (BALARD, A. ch. [3] 12, 309). —  $AgC_7H_{11}O_4$ . Blätter. Schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Aufbewahren (B.).

**Diisoamylester, Diisoamyloxalat**  $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Man erhitzt wasserfreie Oxalsäure 6 Stunden lang mit Isoamylalkohol auf 100° und fraktioniert (TINGLE, Am. 20, 337). Beim Erhitzen von Oxalsäurediäthylester mit der äquivalenten Menge Fuselöl auf 220–250°, neben anderen Produkten (FRIEDEL, CRAFTS, C. r. 57, 878; A. 130, 200). — Stark wabenähnlich riechende Flüssigkeit (BALARD, A. ch. [3] 12, 311). Kp<sub>759,6</sub>: 265° (korr.);  $D_{11}^{20}$ : 0,968;  $n_D^{20}$  (rotes Licht): 1,4168 (DELFES, J. 1854, 26; A. 92, 278). Kp<sub>762</sub>: 262–263° (R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 381). Spezifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen: SCHIFF.

**Tetraisoamylester der Halborthooxalsäure**  $C_{22}H_{44}O_8 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]$ . B. Aus Isoamyl-oxo-dichloressigsäureisoamylester und einer Lösung der berechneten Menge Natrium in Isoamylalkohol und Äther (ANSCHÜTZ, A. 254, 34). — Flüssig. Kp<sub>14</sub>: 190°.  $D_4^{20}$ : 0,91405.

**Äthyl-n-heptylester der Oxalsäure, Äthyl-n-heptyl-oxalat**  $C_{11}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . Flüssig. Kp: 263,7° (korr.);  $D_4^{20}$ : 0,9954 (WIENS, A. 253, 296). Ausdehnung: WIENS.

**Propyl-n-heptylester, Propyl-n-heptyl-oxalat**  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . Flüssig. Kp: 284,4° (korr.);  $D_4^{20}$ : 0,9814 (WIENS, A. 253, 297). Ausdehnung: WIENS.

**Propyl-n-octylester, Propyl-n-octyl-oxalat**  $C_{13}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . Flüssig. Kp: 291,1° (korr.);  $D_4^{20}$ : 0,97245 (WIENS, A. 253, 297). Ausdehnung: WIENS.

**Dimyricylester, Dimyricyloxalat**  $C_{62}H_{122}O_4 = (C_{30}H_{51} \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot C_{30}H_{51})$ . F: 91° (GASCARD, Privatmitteilung).

**Diallylester, Diallyloxalat**  $C_8H_{10}O_4 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . B. Silberoxalat wird mit trockenem Äther und Allyljodid übergossen (CAHOUS, HOFMANN, J. 1856, 582, 585). — Ölige Flüssigkeit von schwach senfartigem Geruch. Kp<sub>754</sub>: 206–207°;  $D_4^{20}$ : 1,055 (C. H.). Kp: 215,5° (korr.) (KEKULÉ, RINNE, B. 6, 387); Kp<sub>758,7</sub>: 217° (R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 387). Spezifische Wärme bei verschiedenen Temperaturen: SCHIFF. — Wird durch Natrium in Diallylcarbonat und Kohlenoxyd zerlegt (C. H.).

*Verbindungen, die von Anhydriden der Oxalsäure bzw. von gemischten Anhydriden der Oxalsäure mit Trichloressigsäure abgeleitet werden können.*

**Mono-[pentachloräthyl]-ester der Oxalsäure, Perchloräthylesteroxalsäure, „Perchloräthylloxalsäure“** (Dichlorid eines gemischten Anhydrids aus Oxalsäure und Trichloressigsäure)  $C_4HO_4Cl_5 = HO_2C \cdot CO_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$ . B. Durch Zersetzung des entsprechenden Anhydrides (s. S. 541) mit Alkalien (MALAGUTI, A. ch. [2] 74, 318; A. 37, 77). Durch Lösen von Oxamidäurepentachloräthylester  $H_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2Cl_5$  in kaltem wäbr. Ammoniak und Verdunsten im Vakuum erhält man reines perchloräthylloxalsäures Ammonium (M., A. ch. [2] 74, 308; A. 37, 71). — Niedrig schmelzende, sehr zerfließliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Ätzt die Haut. —  $NH_4C_4O_4Cl_5$ . Zerfließliche Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol. Schmeckt sehr bitter (M.).

**Bis-[pentachloräthyl]-ester, Perchlordiäthylloxalat**  $C_6O_4Cl_{10} = CCl_2 \cdot CCl_3 \cdot O_2C \cdot CO_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$ . B. Chlor wird bei 100° und im Sonnenlichte anhaltend durch Oxalsäurediäthyl-

ester geleitet (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 74, 300; *A.* 37, 66). — Vierseitige Tafeln. Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 144°. Unlöslich in Wasser. — Zerfällt bei 280–290° in Trichloracetylchlorid, Phosgen und Kohlenoxyd (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 55; *A.* 56, 285). Beim Kochen mit Kalilauge tritt Spaltung in Oxalsäure und Trichloressigsäure ein, und weiter in Chloroform, Ameisensäure, Salzsäure und Kohlendioxyd (M., *A. ch.* [3] 16, 47; *A.* 56, 283). Die Einw. von Ammoniak führt wesentlich zu Oxamidsäureperchloräthylester (s. S. 545) und Oxamid (M., *A. ch.* [2] 74, 304, 313; [3] 16, 53; *A.* 37, 69, 74; 56, 284). Die Zersetzung des Perchlordiäthyloxalates durch Äthylalkohol ergibt u. a. das Anhydrid der Perchlorthyl-oxalsäure (s. u.) und Trichloressigsäure (M., *A. ch.* [2] 74, 314; [3] 16, 54; *A.* 37, 75; 56, 284).

**Äthyloxalsäureanhydrid**  $C_8H_{10}O_7 = (C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO)_2O$ . B. Man läßt Äthyloxalsäurechlorid bei Wasserbadtemperatur auf Natriumacetat einwirken und schüttelt das Reaktionsprodukt mit Äther aus (BOUVEAULT, *Bl.* [3] 23, 510). Aus Oxalsäure-monoäthylesterchlorid und Natriumäthyloxalat in Äther (MOL, *R.* 26, 384). Durch Zusatz von 12,5 g Phosphoroxychlorid zu 51 g Natriumäthyloxalat in 400 cm Äther und 12-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad (M., *R.* 26, 387). Durch 5-stündiges Kochen des Kaliumäthyloxalates mit der äquimolekularen Menge Acetylchlorid in Äther (M., *R.* 26, 387). — Hygroskopische Krystalle (M.). F: 7–8°; Kp<sub>16</sub>: 140°; Kp<sub>0</sub>: 85° (M.). Kp<sub>100</sub>: 135° (B.). D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 1,2479 (M.). In jedem Verhältnis in Äther löslich; schwer löslich in Petroläther (M.). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,42765; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,42595 (M.). — Bei plötzlichem Erhitzen auf 240° entsteht Mesoxalsäurediäthylester und CO<sub>2</sub> und ein Ester C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> (?). Beim Erhitzen auf 150° entstehen CO<sub>2</sub>, CO und Ameisensäureäthylester (M.). Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Oxalsäure (M.). Beim Einleiten von NH<sub>3</sub> in die ätherische Lösung entsteht Oxamäthan und Ammoniumäthyloxalat (M.).

**Perchlorthyl-oxalsäure-anhydrid**  $C_6O_2Cl_{10} = (CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot O_2C \cdot CO)_2O$ . B. Aus Oxalsäure-bis-[pentachloräthyl]-ester und Äthylalkohol, neben vielen anderen Produkten (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 74, 316; *A.* 37, 76; vgl. *A. ch.* [3] 16, 55; *J. pr.* [1] 37, 431). — Schwach gelbliches Öl von weinartigem Geruch. Kp: 200° (Zers.). D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 1,3485. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Löst sich in kalten wäbr. Alkalien zu perchlorthyl-oxalsäuren Salzen; in heißen Alkalien zu Oxalaten und Chloriden. Mit Ammoniak entsteht Perchlinoxamäthan C<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>·O<sub>2</sub>C·CO·NH<sub>2</sub>. Schmeckt zuerst süß, dann bitterlich.

#### Chlorwasserstoff-Derivate der Oxalsäure.

**Oxalsäure-methylester-chlorid, Methylester des Oxalsäure-monochlorids, Methyloxalsäurechlorid**  $C_2H_3O_3Cl = ClOC \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Entsteht bei mehrtägigem Erhitzen von Methoxydichloressigsäure-methylester auf 200–215° bei gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von Methylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 26). — Penetrant riechende Flüssigkeit. Kp: 118–120°; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,33163 (A.). Kp: 125° (WIENS, *A.* 253, 289). — Mit Acetylaceton-Kupfer entsteht der Ester (CH<sub>3</sub>·CO)<sub>2</sub>CH·CO·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub> (TEIMBACH, *Bl.* [3] 33, 694).

**Oxalsäure-äthylester-chlorid, Äthyloxalsäurechlorid, Äthoxalylechlorid**  $C_4H_5O_3Cl = ClOC \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Kaliumsalz des Oxalsäuremonoäthylesters und Phosphoroxychlorid oder Phosphorpentachlorid (HENRY, *B.* 4, 599; vgl. MOL, *R.* 26, 381). Durch Zusatz von Oxalsäuremonoäthylester zu Phosphorpentachlorid (MOL). Aus Oxalsäuremonoäthylester und Thionylchlorid durch 1½-tägiges Kochen (DIELS, NAWIASKY, *B.* 37, 3678). Man erhitzt 100 g Oxalsäurediäthylester mit 150 g Phosphorpentachlorid 6 Stunden lang am Kühler auf dem Wasserbade und destilliert dann im Vakuum; der oberhalb 90° (bei 20–25 mm) übergehende, aus Äthoxydichloressigsäureäthylester bestehende Anteil wird 3 Stunden lang auf 160–170° erhitzt und dann wiederholt fraktioniert (PERATONER, STRAZZERI, *G.* 21, 301; vgl. ANSCHÜTZ, *B.* 19, 2159; *A.* 254, 27; KURREIN, *M.* 26, 374). — Darst. Durch 10-stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Oxalsäurediäthylester und Phosphorpentachlorid im Luftbad unterhalb 130°, darauffolgende fraktionierte Vakuum-Destillation und Zerlegung des aus Äthoxy-dichloressigsäureäthylester bestehenden Destillates durch mehrfache Destillation bei gewöhnlichem Druck (MOL, *R.* 26, 383).

Bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Kp: 135°; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,2226 (MOL, *R.* 26, 383). Kp: 135–136°; Kp<sub>10</sub>: 30°; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,22234 (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 27). Raucht an der Luft und verwandelt sich allmählich in feste Oxalsäure (HENRY, *B.* 4, 600). — Zerfällt beim Durchleiten durch ein auf 200° erhitztes Rohr in CO und Chlorameisensäureester (GRASSI, *G.* 27 I, 32). Sinkt im Wasser unter, verschwindet aber, indem nach einigen Augenblicken Zersetzung eintritt (HENRY, *B.* 4, 600). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht unter heftiger Reaktion Oxamidsäureäthylester H<sub>2</sub>N·CO·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (HENRY, *B.* 4, 600). Reagiert augenblicklich mit Alkohol unter Bildung von Oxalsäurediäthylester (HENRY, *B.* 4, 600). Reagiert mit Organomagnesiumhalogeniden unter Bildung von disubstituierten Glykolsäuren HO·C·C(R)<sub>2</sub>·OH bzw. von Äthyl-oxalsäureestern der disubstituierten Glykolsäureester C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O<sub>2</sub>C·C(R)<sub>2</sub>·O·CO·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (GRIGNARD, *C. r.* 136, 1200; *Bl.* [3] 29, 960). Gibt mit Natriummalonester in Benzol Oxalmalonsäuretriäthylester C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O<sub>2</sub>C·CO·CH(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>,

(KURBEIN, *M.* 26, 375). Die Reaktion mit Natrium-cyanessigester führt zu Oxalcyanessig-säure-diäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (TRIMBACH, *Bl.* [3] 33, 372). Bei der Einw. auf Harnstoff entsteht Oxalursäureäthylester (Syst. No. 205) (HENRY, *C. r.* 73, 196; *B.* 4, 644). Reaktion mit Thioharnstoff: PEITZSCH, *B.* 7, 896; vgl. PAWLEWSKI, *B.* 21, 402; DIXON, *Soc.* 83, 550. Wird Äthylloxalsäurechlorid mit Dinatrium-acetondicarbon-säure-diäthylester in Benzol erwärmt, so bildet sich Pyrontetracarbon-säuretetraäthylester (PERA-TONER, STRAZZERI, *G.* 21, 302). Kondensation mit Carbanilsäureestern: DIELS, NAWIASKY, *B.* 37, 3679. Beim Erwärmen mit Phenylharnstoff entsteht Phenylallophansäureester  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Phenylparabansäure  $CO \cdot \begin{matrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(C_6H_5) \end{matrix} \cdot CO$  und  $C_2H_5Cl$  (v. STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 18). Beim Eintröpfeln in eine gelinde erwärmte Suspension von symm. Diphenylharnstoff in Benzol entsteht glatt Diphenylparabansäure unter Abspaltung von  $C_2H_5Cl$  (v. St.). Bei analoger Behandlung entsteht mit Phenylthioharnstoff Oxalyldiphenyl-dithiobiuret  $NH \cdot \begin{matrix} CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{matrix}$ ; mit symm. Diphenylthioharnstoff die Verbindung  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$  (v. St.). Mit Triphenylguanidin entsteht salzsaures Carbonyltriphenylguanidin  $C_6H_5 \cdot N : C \cdot \begin{matrix} N(C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(C_6H_5) \end{matrix} \cdot CO$  (v. St.).

**Oxalsäure-propylester-chlorid**  $C_2H_5O_3Cl = ClOC \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen von Oxalsäuredipropylester mit Phosphor-pentachlorid (KÖHLER; vgl. ANSCHÜTZ, *A.* 254, 28). Durch Erhitzen von  $C_3H_7 \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$  auf ca.  $190^\circ$  (A.). — Flüssig. Kp:  $156-158^\circ$  (K.; vgl. A.); Kp:  $153-154^\circ$ ; Kp<sub>12</sub>:  $50^\circ$ ; D<sub>20</sub>: 1,16897 (A.).

**Oxalsäure-isobutylester-chlorid**  $C_4H_9O_3Cl = ClOC \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen der Verbindung  $C_4H_9 \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_4H_9$  auf  $200^\circ$ , neben tert.-Butylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 28). — Flüssig. Kp:  $163-165^\circ$ ; Kp<sub>10</sub>:  $52^\circ$ . D<sub>20</sub>: 1,11532.

**Oxalsäure-isoamylester-chlorid**  $C_7H_{11}O_3Cl = ClOC \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Analog dem Isobutylester-chlorid (A., A. 254, 30). — Flüssig. Kp:  $183-185^\circ$ ; Kp<sub>10</sub>:  $68^\circ$ . D<sub>20</sub>: 1,09312.

**Oxalsäuredichlorid, Oxalylchlorid**  $C_2O_2Cl_2 = ClOC \cdot COCl$ . *B.* In geringer Menge und in unreinem Zustande aus 1 Mol.-Gew. Diäthylloxalat und 2 Mol.-Gew. Phosphor-pentachlorid neben anderen Produkten beim Erhitzen (FAUCONNIER, *C. r.* 114, 122; STAUDINGER, *B.* 41, 3558, 3562; vgl. JONES, TASKER, *Soc.* 95, 1904). — *Dargest.* Man mischt 90 g wasserfreie Oxalsäure und 400 g Phosphor-pentachlorid und läßt erst unter Eiskühlung, dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis sich die Masse verflüssigt (STAUDINGER, *B.* 41, 3563). — Farblose Nadeln (aus Äther oder Petroläther bei  $-80^\circ$ ). F:  $-12^\circ$ ; Kp<sub>763</sub>:  $63,5-64^\circ$  (St.). — Zerfällt beim Erhitzen auf ca.  $600^\circ$  quantitativ in Kohlenoxyd und Phosgen (St.). Zerfällt bei schwachen Erwärmen mit Aluminiumchlorid (in Schwefelkohlenstoff) quantitativ in Kohlenoxyd und Phosgen, kann daher an Stelle von Phosgen bei der FRIEDEL-CRAFTSschen Synthese verwendet werden (St.). Wird durch flüssiges Wasser oder verdünnte Natronlauge quantitativ in  $CO_2$ , CO und HCl gespalten; aus Oxalylchloriddampf und Wasserdampf entstehen geringe Mengen Oxalsäure (St.). Beständig gegen warme rauchende Schwefelsäure (St.). Mit Nickelcarbonyl entstehen CO und  $NiCl_2$  (JONES, TASKER, *Soc.* 95, 1909). Mit Alkoholen entstehen Oxalsäureester (St.), mit Mercaptanen Ester der Dithiooxalsäure (STAUDINGER, *B.* 41, 3565; JONES, TASKER, *C.* 1909 II, 590; *Soc.* 95, 1905). Oxalylchlorid reagiert mit Carbonylverbindungen (wie Benzophenon, Dibenzalacetone usw.) unter Bildung der entsprechenden Ketochloride (STAUDINGER, *B.* 42, 3966). Liefert mit Dimethylanilin je nach den Bedingungen p-Dimethylamino-benzoylameisensäurechlorid  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COCl$  oder p,p'-Tetramethyldiamino-benzil  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ ; im letzteren Fall erhält man daneben noch p-Dimethylamino-benzoesäure und Krystallviolett (Syst. No. 1865) (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* 42, 3489, 3493). — Die Dämpfe greifen die Atmungsorgane stark an.

**Halborthooxalsäure-dimethylester-dichlorid, Methyläther-dichlorglykolsäure-methylester, Dichlor-methoxy-essigsäure-methylester, „Dichloroxalsäure-dimethylester“**  $C_4H_9O_3Cl_2 = CH_3 \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen Oxalsäuredimethylester und Phosphor-pentachlorid 12–18 Stunden auf  $130-135^\circ$  (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 18). — Flüssig. Kp:  $179-181^\circ$ ; Kp<sub>12</sub>:  $72^\circ$ . D<sub>20</sub>: 1,35911. — Zerfällt durch längeres Erhitzen auf  $200-215^\circ$  in Oxalsäuremethylesterchlorid und Methylchlorid (A., A. 254, 26). Wird durch Wasser leicht zersetzt (A., STIEPEL, *A.* 308, 7). Gibt mit trockenem Ammoniak in ätherischer Lösung ein krystallinisches Produkt  $[CH_3 \cdot O \cdot C(NH_4Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$ , das sich beim Aufbewahren über Schwefelsäure und Natronkalk in  $NH_4Cl$  und den ebenfalls unbeständigen salzsauren Oxaliminodimethylester  $CH_3 \cdot O \cdot C : (NH_4Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$

spaltet (A., Str., A. 306, 6). Die Einw. von Natriummethylat in Methylalkohol und Äther in der Kälte führt zu Halborthooxalsäuretetramethylester  $(\text{CH}_3\cdot\text{O})_3\text{C}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$  (A., A. 254, 31). Beim Erwärmen mit der äquimolekularen Menge wasserfreier Oxalsäure auf  $50^\circ$  entsteht Oxalsäuredimethylester neben  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCl}$  (A., A. 254, 37). Gibt mit Natriummalonsäuredimethylester die Natriumverbindung des Dicarboxyaconitsäurepentamethylesters  $(\text{CH}_3\cdot\text{O}_2\text{C})_2\text{C}:\text{C}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_2$  neben wenig Äthylentetracarbonsäuretrimethylester (A., A. 327, 228; A., DESCHAUER, A. 347, 3). Reagiert mit Anilin und p-Toluidin lediglich unter Bildung der diarylierten Oxalsäuremethylesteramidine  $\text{CH}_3\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{R})\cdot\text{NH}\cdot\text{R}$ ; mit Piperidin dagegen unter Bildung von Halborthooxalsäuredimethylesterdipiperidid  $\text{CH}_3\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ , mit Phenylhydrazin unter Bildung des Oxalsäuredimethylestermonophenylhydrazons  $\text{CH}_3\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{O}\cdot\text{CH}_3):\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (LANDER, Soc. 85, 987, 991).

**Halborthooxalsäure-diäthylester-dichlorid**, Dichlor-äthoxy-essigsäure-äthylester  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Analog der Methylverbindung (A., A. 254, 20). — Flüssig.  $\text{Kp}_{10}$ : ca.  $85^\circ$ .  $\text{D}^{20}_4$ : 1,23155. — Zerfällt bei wiederholter Destillation an der Luft in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und das Chlorid  $\text{ClOC}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Die Einw. von Natriumäthylat in Alkohol und Äther führt zu Halborthooxalsäuretetraäthylester (A., A. 254, 32).

**Halborthooxalsäure-dipropylester-dichlorid**, Dichlor-propyloxy-essigsäure-propylester  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Cl}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Durch  $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen Oxalsäuredipropylester und Phosphorpentachlorid auf  $125\text{--}130^\circ$  (ANSCHÜTZ, A. 254, 21; vgl. A., SCHÖNFELD, B. 19, 1445). — Flüssig.  $\text{Kp}_{10}$ :  $107^\circ$ .  $\text{D}^{20}_4$ : 1,15226. — Zerfällt bei  $190^\circ$  in Oxalsäurepropylesterchlorid und Propylchlorid (A., A. 254, 28). Die Einw. von Natriumpropylat in Propylalkohol und Äther führt zu Halborthooxalsäuretetrapropylester (A., A. 254, 32).

**Halborthooxalsäure-diisobutylester-dichlorid**, Dichlor-isobutyloxy-essigsäure-isobutylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{Cl}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus äquimolekularen Mengen Oxalsäurediisobutylester und Phosphorpentachlorid in Äther (A., A. 254, 23). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $\text{Kp}_{14}$ :  $128^\circ$ .  $\text{D}^{20}_4$ : 1,09482. — Zerfällt beim Erwärmen auf  $200^\circ$  in Oxalsäureisobutylesterchlorid und Isobutylchlorid (A. 254, 28).

**Halborthooxalsäure-diisoamylester-dichlorid**, Dichlor-isoamyloxy-essigsäure-isoamylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Cl}_2 = (\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Durch 1-stündiges Erhitzen von Oxalsäurediisoamylester (aus Gärungsamylalkohol) mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid auf  $130\text{--}135^\circ$  (A., A. 254, 24; vgl. A., SCHÖNFELD, B. 19, 1444). — Flüssig.  $\text{Kp}_{14}$ :  $157^\circ$ .  $\text{D}^{20}_4$ : 1,08044. — Zerfällt beim Destillieren unter Normaldruck in Oxalsäureisoamylesterchlorid und Isoamylchlorid (A., A. 254, 30).

**Halborthooxalsäure-monoäthylester-trichlorid**, Dichlor-äthoxy-acetylchlorid  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{COCl}$  (?). B. Durch Schütteln von Äthylchlorvinyläther  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CCl}:\text{CCl}_2$  (Bd. I, S. 725) mit trockenem Sauerstoff (HENRY, R. 18, 215; C. 1899 I, 587). — Farblose Flüssigkeit.  $\text{Kp}$ : ca.  $140^\circ$ . — Gibt mit Wasser Oxalsäure.

#### Ammoniakderivate der Oxalsäure.

**Äthanamidsäure, Oxalsäuremonoamid, Oxamidsäure**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von saurem Ammoniumoxalat, neben vielen anderen Produkten (BALARD, A. ch. [3] 4, 94; A. 42, 197). Bei längerem Kochen von Oxamid  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  mit Wasser unter Zusatz von Ammoniak bildet sich oxamidsaures Ammonium (TOUSSAINT, A. 120, 238). Dasselbe Salz erhält man beim Einleiten von überschüssigem Ammoniakgas in eine kalte alkoholische Lösung von Oxalsäurediäthylester (DE COPPET, A. 137, 105). Das Natriumsalz entsteht aus Oxalsäurediäthylester durch Einw. von Natriumamid in Benzol (TITHERLEY, Soc. 81, 1329). Oxamidsäure entsteht neben Cyanwasserstoff beim Erwärmen von Diisnitrosoaceton  $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$  mit Eisessig (v. PECHMANN, WEHSARG, B. 21, 2990). Bei der Oxydation von Aminosäuren, Eiweiß, Milchsäure, Äpfelsäure usw. durch Permanganat (ENGEL, C. r. 79, 808; J. 1874, 847; HALSEY, H. 25, 325; KUTSCHER, SCHENCK, B. 37, 2930; LOEW, Ch. Z. 29, 604). — Darst. Man fügt zu einer siedenden, wäßr. Lösung von Oxamäthan  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  fortgesetzt Ammoniak, bis die alkalische Reaktion bei weiterem Kochen bestehen bleibt, dampft die von Oxamid abfiltrierte Lösung ein und säuert mit Salzsäure an (OELKEES, B. 22, 1569; vgl. BALARD, A. ch. [3] 4, 102; A. 42, 204). — Krystallpulver (aus Wasser).  $\text{F}$ :  $210^\circ$  (Zers.) (v. P., W.; O.). Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Äther (TOUSSAINT, A. 120, 240). Lösungswärme, Neutralisationswärme: MATIGNON, A. ch. [6] 28, 116, 117. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 132,0 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 55, 263), 128,8 Cal. (MAT.); bei konstantem Volum: 129,5 Cal. (MAT., A. ch. [6] 28, 116). Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 286; J. pr. [2] 32, 371. — Oxamidsäure wird von höchst konz. Salpetersäure nur sehr langsam angegriffen, wobei Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Stickoxydul

entstehen (FRANCHIMONT, *R.* 4, 196). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ammoniak und Ammoniumsulfat entsteht Harnstoff (HOFMEISTER, *A. Pth.* 37, 426; *C.* 1896 II, 389). Bei der elektrolytischen Reduktion an Bleikathoden entsteht Glyoxylsäure (KINZLBERGER & Co., *D. R. P.* 163842; *C.* 1905 II, 1699). Oxamidsäure liefert, mit  $POCl_3 + PCl_5$  auf 80–90° erwärmt, Tetraoxopiperazin  $NH \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} NH$  (OST, MENTE, *B.* 19, 3229; vgl. DE MOULPIED, *Rule, Soc.* 91, 176). Wird beim Kochen mit Wasser, Alkalien oder Säuren zu Oxalsäure verseift (TOUSSAINT, *A.* 120, 241). — Verhalten im Tierkörper: SCHWARZ, *A. Pth.* 41, 60. Ist eine gute Stickstoffnahrung für Pilze (CZAPEK, *B. Ph. P.* 2, 570).

$NH_4C_2H_2O_3N$ . Monokline (SENARMONT, *J.* 1857, 296) Prismen. Zersetzt sich bei 226° (KUTSOHER, SOHNK, *B.* 37, 2930). In kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig löslich (DE COPPET, *A.* 137, 106). Krystallisiert bei niedriger Temperatur mit  $1\frac{1}{2}H_2O$  (ENGSTRÖM, *J. pr.* [1] 68, 434). — Hydroxylaminsalz  $NH_2O + C_2H_2O_3N$ . *B.* Aus oxamidsaurem Barium und schwefelsaurem Hydroxylamin (SSABANEJEW, *Kh.* 31, 378; *C.* 1899 II, 32). In Wasser leicht lösliche Krystalle. —  $NaC_2H_2O_3N + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln (ENGSTRÖM). —  $KC_2H_2O_3N + H_2O$ . Nadeln. Sehr löslich in Wasser, schwer in Alkohol (ENGSTRÖM). —  $Cu(C_2H_2O_3N)_2 + H_2O$  (BACALOGGIO, *J. pr.* [1] 81, 381). —  $AgC_2H_2O_3N$ . Nadeln (BALARD, *A.* 42, 200). —  $Mg(C_2H_2O_3N)_2 + 3H_2O$ . Löslich in 54,7 Tln. Wasser von 14° und in 4,98 Tln. siedenden Wassers (ENGSTRÖM). —  $Ca(C_2H_2O_3N)_2 + 4H_2O$ . Löst sich (wasserfrei) in 638 Tln. Wasser von 13° und in 24,6 Tln. siedenden Wassers (ENGSTRÖM). —  $Ba(C_2H_2O_3N)_2 + 3H_2O$ . Löst sich (wasserfrei) in 537 Tln. Wasser von 13° und in 25,6 Tln. bei 100° (ENGSTRÖM). —  $Pb(C_2H_2O_3N)_2 + H_2O$  (BAC.). —  $Pb(OH)(C_2H_2O_3N)$ . Unlöslicher Niederschlag (BAC.). —  $Fe(C_2H_2O_3N)_2 + H_2O$  (BAC.). —  $Ni(C_2H_2O_3N)_2 + H_2O$  (BAC.).

Oxalsäure-methylester-amid, Oxamidsäure-methylester  $C_2H_5O_3N = H_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in geschmolzenen Oxalsäuredimethylester (DUMAS, PÉLIGOT, *A. ch.* [2] 58, 60; *A.* 15, 46). Aus Oxalsäuredimethylester und methylalkoholischem Ammoniak (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 12, 435). — Krystalle (aus Alkohol). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 304,7 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 266). — Bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd entsteht Cyanameisensäuremethylester (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 199).

Halborthooxalsäure-trimethylester-amid, Halborthooxamidsäuretrimethylester  $C_6H_{11}O_4N = H_2N \cdot CO \cdot C(O \cdot CH_3)_3$ . *B.* Aus Halborthooxalsäuretrimethylester mit alkoholischem Ammoniak bei 100° (ANSCHÜTZ, STIEPEL, *A.* 306, 16). — Krystalle. *F.*: 118°. In Alkohol und Äther leicht löslich.

Oxalsäure-äthylester-amid, Oxamidsäure-äthylester, Oxamäthan  $C_4H_7O_3N = H_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und Ammoniakgas, neben Oxamid (DUMAS, BOLLAY, *A. ch.* [2] 37, 38; *D.*, *A. ch.* [2] 54, 241; *A.* 10, 292; vgl. PHELPS, WEED, HOUSUM, *C.* 1908 I, 350). Aus Oxalsäuredimethylester und äthylalkoholischem Ammoniak (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 12, 434). Beim Durchleiten von trockenem Ammoniak durch eine ätherische Lösung des Äthylloxalsäureanhydrids (MOL, *R.* 26, 390). — *Darst.* Eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester im doppelten bis dreifachen Volum Alkohol wird bei 0° mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak ganz allmählich versetzt (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 196; vgl. LIEBIG, *A.* 9, 131). — Rhombische (DE LA PROVOSTAYE, *A. ch.* [2] 75, 322) Blättchen (aus heißem Alkohol). Schmilzt bei 114–115° (WALLACH, *A.* 184, 8), 114° (MOL). Löslich in Äther und Wasser (MOL); fast unlöslich in Benzol und Äthylbromid (LACHMAN, *Ph. Ch.* 22, 171). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 457,7 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 266). Kryoskopisches Verhalten: LACHMAN, *Ph. Ch.* 22, 171. — Wird beim Erwärmen mit alkalischer Hypochloritlösung unter Bildung von Stickstoff, Kohlendioxyd und Alkohol zersetzt (OEGHSNER DE CONINCK, *C. r.* 126, 907). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd oder Phosphorpentachlorid Cyanameisensäureester (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 198). Liefert mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur Oxalsäure-äthylester-amidchlorid  $H_2N \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und Oxalsäure-äthylester-imidchlorid  $HN \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (WALLACH, *A.* 184, 8). Bei der Reaktion mit Phosphorpentasulfid in siedendem Toluol entsteht Thiooxamidsäureäthylester  $NH_2 \cdot CS \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (REISSERT, *B.* 37, 3721; vgl. HENRY, *B.* 5, 948). Oxamäthan liefert mit der berechneten Menge Natriumäthylat in Benzol oxamidsaures Natrium, mit der berechneten Menge Natrium in der eben nötigen Menge Alkohol (ohne Benzol) bei 130–140° das Dinatriumsalz des Tetraoxopiperazins  $NH \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} NH$  (DE MOULPIED, *Rule, Soc.* 91, 181). Beim Zusammenschmelzen von Oxamäthan und Harnstoff bildet sich Oxalursäureamid (Syst. No. 205) (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 9, 143).

*N*-[ $\beta, \beta$ -Trichlor- $\alpha$ -oxy-äthyl]-oxamidsäure-äthylester, Chloraloxamäthan  $C_6H_9O_4NCl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Chloral und Oxamäthan durch

Einw. von Säure (MOSCHELES, *B.* 24, 1805). — F: 121°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser.

**N-Acetyl-oxamidsäure-äthylester**  $C_6H_9O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Entsteht aus Oxalsäureäthylesterchlorid und Acetamid (OSSIKOVSKY, BARBAGLIA, *B.* 5, 667). Aus Oxamäthan  $H_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und Acetylchlorid bei 120–130° (KRETZSCHMAR, SALOMON, *J. pr.* [2] 9, 299). — Nadeln. F: 54°. Leicht löslich in Alkohol und Äther (KR., S.). — Beim Kochen mit Wasser entstehen saures Ammoniumoxalat und Essigester (O., B.). Wird durch alkoholisches Kali in Alkohol, Oxalsäure, Essigsäure und Ammoniak gespalten (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 104).

**Äthoxalyl-oxamäthan**  $C_8H_{11}O_5N = NH(CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäureäthylesterchlorid mit Oxamäthan im Einschlußrohr auf 130° (SALOMON, *J. pr.* [2] 9, 295). Man erhitzt die Suspension von 1 Mol.-Gew. Oxamäthan in absolutem Äther mit 2 At.-Gew. Natrium 14 Stunden zum Sieden, setzt 2 Mol.-Gew. Äthoxalylchlorid hinzu und kocht noch 20 Stunden (DIELS, NAWIASKY, *B.* 37, 3679). — Feine Nadeln (aus Äther). F: 67° (S.), 71–72° (D., N.).  $Kp_{12-13}$ : 190° (D., N.). — Sehr leicht zersetzbar. Gibt mit alkoholischem Ammoniak sofort Oxamid; alkoholisches Kali erzeugt sofort äthyl-oxalsäures Kalium (S.).

**Oxalsäure-propylester-amid, Oxamidsäure-propylester**  $C_5H_9O_3N = H_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Oxalsäuredipropylester und der berechneten Menge Ammoniak in Alkohol (CAHOUS, *C. r.* 77, 746; *Bl.* [2] 21, 77). — Prismen. — Wird von Wasser schnell zersetzt.

**Oxamidsäure-isobutylester**  $C_6H_{11}O_3N = H_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Oxalsäurediisobutylester und alkoholischem Ammoniak (CAHOUS, *C. r.* 77, 1408; *Bl.* [2] 21, 358). Aus äquimolekularen Mengen Oxalsäureäthylesteramidchlorid  $H_2N \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und Isobutylalkohol (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 507). — Prismen. F: 89–90°.

**Oxamidsäure-isoamylester**  $C_7H_{13}O_3N = H_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Oxalsäurediisamylester und trockenem Ammoniak (BALARD, *A.* 52, 314). Aus Oxalsäure-äthylesteramidchlorid  $H_2N \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und Gärungsamylalkohol (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 507). F: 92–93° (W., L.).

**Oxamidsäure-allylester**  $C_5H_9O_3N = H_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . *B.* Aus Oxalsäurediallylester und alkoholischem Ammoniak (CAHOUS, HOFMANN, *A.* 102, 294). — Krystalle.

**Oxamidsäure-perchloräthylester**  $C_4H_2O_3NCl_5 = H_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2Cl_5$ . *B.* Entsteht neben anderen Produkten, wenn trockner Oxalsäurediperchloräthylester mit Ammoniakgas gesättigt wird (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 74, 305; *A.* 37, 69; *A. ch.* [3] 16, 49; *A.* 56, 284). — Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 134°; siedet oberhalb 200°. Leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Äther; wenig in kaltem Wasser. Löst sich in einigen Tagen völlig in Ammoniak zu perchloräthylätheroxalsaurem Ammonium.

**Halborthooxamidsäure-methylester-dibromid-N-phosphorsäuredimethylester, Dibrom-methoxy-acetamid-N-phosphorsäuredimethylester, N-[Dibrom-methoxy-acetyl]-phosphamidsäure-dimethylester**  $C_5H_{10}O_5NBr_2P = (CH_3 \cdot O)_2OP \cdot NH \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus Tribromacetamid-N-phosphorsäuredichlorid  $Cl_2OP \cdot NH \cdot CO \cdot CBr_3$  in Methylalkohol durch methylalkoholisches Natriummetholat unter Kühlung (STEINKOPF, GRÜNUPP, *B.* 41, 3587). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 92–93°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; unlöslich in Ligroin und Benzol.

**Dibrom-äthoxy-acetamid-N-phosphorsäurediäthylester, N-[Dibrom-äthoxy-acetyl]-phosphamidsäure-diäthylester**  $C_8H_{16}O_5NBr_2P = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot NH \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Tribromacetamid-N-phosphorsäuredichlorid  $Cl_2OP \cdot NH \cdot CO \cdot CBr_3$  in absolutem Alkohol durch eine alkoholische Natriumäthylat-Lösung (ST., GR., *B.* 41, 3587). — Nadeln (aus Wasser). F: 91°. Leicht löslich in warmem Wasser, Benzol; löslich in Methyl- und Äthylalkohol, in den anderen gebräuchlichen Solvenzien in der Kälte unlöslich.

**Äthandiamid, Oxalsäurediamid, Oxamid**  $C_2H_4O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . Versuche zur Bestimmung des Molekulargewichts: MASELLI, *G.* 37 II, 135. — *B.* Beim Erhitzen von Ammoniumoxalat auf 150–280° (DUMAS, *A. ch.* [2] 44, 130; DEHN, HEUSE, *Am. Soc.* 29, 1137). Aus Oxalester und überschüssigem Ammoniak, am besten in wäßr. Lösung (DUMAS, *A. ch.* [2] 54, 244; *A.* 10, 295; LIEBIG, *A.* 9, 12, 130; vgl. PHELPS, WEED, HOUSUM, *C.* 1908 I, 350). Beim Stehen einer mit etwas Acetaldehyd versetzten wäßr. Lösung von Dicyan (LIEBIG, *A.* 113, 246; vgl. SCHIFF, *A.* 151, 212). Entsteht quantitativ beim Auflösen von Dicyan in 3%igem Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart eines Tropfens Kalilauge, unter Sauerstoffentwicklung (RADZISZEWSKI, *B.* 18, 355). Beim Einleiten von Dicyan in konz. wäßr. Chlorwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure, neben Ammoniak und Oxalsäure (SCHMITT,

GLUTZ, B. 1, 66). Aus wäbr. Blausäure durch mehrtägige Einw. von Wasserstoffsuperoxyd (ATTFIELD, *Soc.* 16, 95; A. 128, 128; RADZISZEWSKI, B. 18, 356). Aus Cyankalium und Braunstein beim Erhitzen mit etwas Schwefelsäure (ATTFIELD, *Soc.* 16, 96; A. 128, 128). Bei der Oxydation von Ferrocyanalkalium mit verdünnter Salpetersäure, neben vielen anderen Stoffen (PLAYFAIR, J. 1849, 293). Bei der Oxydation von Ovalbumin mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Schwefelsäure (LOEW, J. pr. [2] 31, 151). Bei der Oxydation von Leim (Gelatine) mit Calciumpermanganat, neben Oxamidsäure und anderen Stoffen (KUTSCHER, SCHENCK, B. 38, 455; vgl. LOEW, Ch. Z. 29, 604). — Darst. Man schüttelt Oxal-ester mit konz. wäbr. Ammoniak; die Flüssigkeit scheidet unter Erwärmung Oxamid als Krystallpulver ab (LIEBIG, A. 9, 12; vgl. HENRY, C. r. 100, 944 Anm.).

Nadeln. Wird beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 210° in größeren Krystallen erhalten (GEUTHER, A. 109, 72). Monoklin-prismatisch (SCHABUS, J. 1854, 393; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 139). Beim Erhitzen im offenen Gefäß sublimiert Oxamid größtenteils unter Hinterlassung eines schwarzen unschmelzbaren Rückstandes; im geschlossenen Röhrchen plötzlich erhitzt, schmilzt es bei 417–419° (Zers.) (MICHAEL, B. 28, 1632). D: 1,667 (in Benzol bestimmt) (SCHRÖDER, B. 12, 562). Löst sich bei 7,3° in 2700 Tln. Wasser (HENRY, C. r. 100, 944). Noch weniger in Alkohol löslich (TOPIN, A. ch. [7] 5, 124). Kaliumoxalat und Chlorcalcium erhöhen die Löslichkeit in Wasser (GEUTHER). Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 8, 335. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 203,3 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 55, 264). Aus der auf 100° erwärmten Lösung von 2,5 g Oxamid in 10 ccm konz. Schwefelsäure krystallisiert beim Erkalten die Verbindung  $C_2H_4O_2N_2 + 2H_2SO_4$  (MARSH, Proc. chem. Soc. No. 136). Löst sich im Laufe mehrerer Monate in wäbr. Weinsäure unter Bildung der Verbindung  $2C_2H_4O_2N_2 + C_4H_6O_8$  (TOPIN, A. ch. [7] 5, 124). — Sublimiert teilweise beim Erhitzen; ein anderer Teil zerfällt in Dicyan und Wasser (DUMAS, A. ch. [2] 44, 133). Liefert beim Erhitzen in viel Glycerin Ammoniak, dann Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, C. 1905 II, 117; vgl. BERTAGNINI, A. 104, 175). 8-tägige Einw. von Zink und verdünnter Essigsäure bei 60° führt zu Glykolsäure (SCHEITZ, MARSH, GEUTHER, Z. 1868, 304). Oxamid, gelöst in 80%iger Schwefelsäure, liefert bei der elektrolytischen Reduktion zwischen Bleielektroden Glyoxylsäureamid (KINZLBERGER & Co., D. R. P. 163842; C. 1905 II, 1699). Wird von höchst konz. Salpetersäure in der Kälte sehr langsam zersetzt; es entstehen dabei Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Stickoxydul und Ammoniumnitrat (FRANCHIMONT, R. 4, 195). Geht beim Kochen mit Wasser unter Ammoniakzusatz völlig in oxamidsaures Ammonium über (TOUSSAINT, A. 120, 238). Beim Erhitzen mit Ameisensäure auf 125–250° werden Kohlenoxyd und Ammoniumoxalat gebildet (SCH., M., G., Z. 1868, 302). Verdünnte Mineralsäuren spalten in Oxalsäure und Ammoniumsalz (HENRY, PLISSON, A. ch. [2] 46, 192). Konz. Schwefelsäure liefert beim Erhitzen ein Gemisch gleicher Volume Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (LIEBIG, A. 9, 12; BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, B. 39, 57). Beim Behandeln mit Alkalien tritt Spaltung in Ammoniak und Oxalsäure ein (DUMAS). Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd entsteht Dicyan neben Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (BERTAGNINI, A. 104, 176). — Einw. von Aldehyden auf Oxamid: SCHIFF, A. 151, 212. Beim Erwärmen von Oxamid mit Eisessig auf 220–230° entsteht Acetamid (MASON, Soc. 55, 107; B. 22 Ref., 316). Beim Erhitzen mit Zinkdiäthyl auf 100° entsteht Zinkoxamid neben Äthan (FRANKLAND, J. 1857, 419; GAL, Bl. [2] 39, 648). Gibt beim Erhitzen mit der 6-fachen Menge Anilin Oxanilid (neben Monophenyloxamid?) (BIEHRINGER, BORSUM, B. 39, 3354). — Oxamid gibt mit Kupfersalz und Kali eine rote Färbung (vgl. SCHIFF, A. 299, 253).

$4C_2H_4O_2N_2 + 5CuO$ . Hygroskopische Masse (SCHEITZ, MARSH, GEUTHER, Z. 1868, 302). —  $2C_2H_4O_2N_2 + HgO$ . Sehr wenig löslich in Wasser (DESSAIGNES, A. 62, 233; vgl. KUTSCHER, SCHENCK, B. 38, 456).

Äthylidendioxamid  $C_4H_{10}O_4N_4 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH)_2$ . B. Beim Einleiten von Dicyan in rohen Acetaldehyd (BERTHELOT, PÉAN DE SAINT-GILLES, C. r. 56, 1172; A. 128, 338; vgl. SCHIFF, A. 151, 211). — Pulveriger Niederschlag.

Oxalsäure-äthylester-amidchlorid, Oxamäthandichlorid, Dichlorglycinäthylester  $C_4H_7O_2NCl_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CCl_2 \cdot NH_2$ . B. Aus äquimolekularen Mengen Oxamäthan und Phosphorpentachlorid, neben der Verbindung  $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot POCl_2$  (WALLACH, A. 184, 8). — Sehr unbeständige Krystalle, die von selbst Chlorwasserstoff verlieren und in das entsprechende Imidchlorid  $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot NH$  übergehen. Zerfällt mit Wasser heftig in Chlorwasserstoff und Oxamäthan. Beim Erhitzen tritt Spaltung in Chlorwasserstoff und Cyanameisensäureester (s. S. 547) ein. Alkohole und Phenole erzeugen Oxamidsäureester der angewandten Alkohole bzw. Phenole (WALLACH, LIEBMANN, B. 13, 506).

Oxalsäureäthylester-amidchlorid-N-phosphorsäuredichlorid  $C_4H_7O_2NCl_2P = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CCl_2 \cdot NH \cdot POCl_2$ . B. Siehe vorstehenden Artikel. — Prismen (aus Ligroin). Kann

aus Chloroform umkrystallisiert werden. F: 128–130°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroin, sehr leicht in Ammoniak und Alkalien. — Salpetersäure oder heißes Wasser spalten Phosphorsäure ab. Zerfällt beim Erhitzen in Chlorwasserstoff, Phosphoroxychlorid und Cyanameisensäureester (WALLACH, A. 184, 17).

**Oxalsäure-äthylester-iminoäthyläther, „Monoiminooxalsäurediäthylester“**  $C_6H_{11}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Beim Eintragen von 48 g Diiminooxalsäurediäthylester (s. u.) (gelöst in 240 g Wasser) in 333 g  $\frac{1}{10}$ -n-Salzsäure unter Umschütteln (NEF, A. 287, 288). Aus Oxamäthan durch Einw. von Äthyljodid und Silberoxyd (LANDER, Soc. 79, 702). — Flüssig. Kp: 175° (Zers.); Kp<sub>18</sub>: 73° (NEF); Kp<sub>20</sub>: 75–77° (L.). Ziemlich löslich in Wasser. — Verliert beim Erhitzen Alkohol unter Bildung von Paracyanameisensäureäthylester ( $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CN$ )<sub>3</sub> (s. Syst. No. 3931) (LANDER, Soc. 83, 411). Wird von verdünnter Salzsäure sofort in Diäthyloxalat und Ammoniumchlorid zerlegt (N.). Natriumäthylat spaltet sofort in Cyannatrium und Kohlensäurediäthylester (N.).

**Oxalsäure-bis-iminomethyläther, „Diiminooxalsäuredimethylester“**  $C_4H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von festem Kali auf in Äther gelösten Formylchloridoximmethyläther  $CH_3 \cdot O \cdot N : CHCl$ , neben anderen Produkten (BIDDLE, Am. 35, 349). — Darst. Man löst 50 g Cyankalium in 300 g Wasser und 100 g Methylalkohol und leitet bei 0° bis –5° einen ziemlich schnellen Chlorstrom ein, bis die Lösung schwach alkalisch oder neutral geworden ist (B., Am. 35, 351). — Platten. F: 29,5–30,5°. Kp<sub>22</sub>: 54–55°. Riecht süßlich, verharzt beim Stehen. — Wird durch konz. Salzsäure zu Methylalkohol, Oxalsäure und Ammoniak verseift und durch gut gekühlte, verdünnte Salzsäure in Ammoniak und Oxalsäuredimethylester gespalten.

**Oxalsäure-bis-iminoäthyläther, „Diiminooxalsäurediäthylester“**  $C_6H_{12}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Das Dihydrochlorid bildet sich, gemengt mit Ammoniumchlorid und Oxamid, unter heftiger Reaktion beim Einleiten von Dicyan in absoluten Alkohol, der mit Chlorwasserstoff nicht völlig gesättigt ist; der ätherische Extrakt des entstandenen Niederschlags wird mit festem Kali geschüttelt (PINNER, KLEIN, B. 11, 1481). Beim Vermischen von 45 g Cyanameisensäureiminoäthyläther (s. S. 549), gelöst in 100 ccm Alkohol, mit 34 g Kaliumcyanid, gelöst in 170 g Wasser, bei 10–20° (NEF, A. 287, 282). Beim Einleiten von Dicyan in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 6 Tln. Natrium in 100 Tln. Alkohol (NEF, A. 287, 323). — Kochsalzähnliche Krystalle. F: 38°; Kp<sub>18</sub>: 69°; Kp<sub>32</sub>: 80°; Kp: 172° (starke Zers.) (N.). Leicht löslich in Wasser von 25°; beim Abkühlen der Lösung auf 5° scheidet sich ein Hydrat in Nadeln ab (N.). — Liefert mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte Oxalsäurediamidin  $H_2N \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot NH_2$  (P., K.). Wird von 1 Mol.-Gew. verdünnter Salzsäure in Ammoniumchlorid und Monoiminooxalsäurediäthylester zerlegt (N.). Zerfällt beim Erwärmen mit Natriumäthylat in Cyannatrium und Imino-kohlensäurediäthylester (N.). Mit Anilin entsteht Diphenyloxalsäurediamidin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$  (P., K.; N.).

**Polymeres Oxalsäurehalbinitril, Paracyanameisensäure**  $(C_2HO_2N)_3 = N \begin{smallmatrix} \diagup C(CO_2H) - N \\ \diagdown C(CO_2H) = N \end{smallmatrix} C \cdot CO_2H$  s. Syst. No. 3931.

**Oxalsäure-methylester-nitril, Cyanameisensäure-methylester**  $C_3H_5O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot CN$ . B. Durch Erhitzen von Oxamidsäuremethylester mit Phosphorpentoxyd (WEDDIGE, J. pr. [2] 10, 199). — Stechend und zugleich ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 100–101°. Leichter als Wasser. — Erleidet durch Wasser Zersetzung, wobei Cyanwasserstoff, Methylalkohol und Kohlendioxyd entstehen.

**Oxalsäure-äthylester-nitril, Cyanameisensäure-äthylester, „Cyankohlensäure-äthylester“**  $C_4H_7O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot CN$ . B. Aus Chlorameisensäureäthylester und Kaliumcyanid, gelöst in wädr. Alkohol, bei –13° (NEF, A. 287, 308). Durch Erhitzen von gleichen Teilen Oxamidsäureäthylester und Phosphorpentoxyd (WEDDIGE, J. pr. [2] 10, 197). Entsteht beim Erwärmen von Cyanameisensäureiminoäthyläther mit verdünnter Salzsäure (NEF, A. 287, 277). Beim Auflösen von Isonitrosoessigester in Essigsäureanhydrid (BOUVEAULT, WAHL, Bl. [3] 31, 678). — Darst. Man mischt äquimolekulare Mengen Oxamidsäureäthylester und Phosphorpentachlorid, ruft die Reaktion durch sehr gelindes Erwärmen hervor und gibt hierauf das doppelte Volumen Ligroin hinzu; der gefällte Niederschlag  $H_2N \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  wird gepreßt, getrocknet und destilliert (WALLACH, A. 184, 12). — Ätherisch und stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 115–116° (WED.; B., WAHL, D: 1,0139 (HENRY, Bl. [2] 46, 62); D<sub>4</sub>: 1,0034; n<sub>D</sub>: 1,3821; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,3801; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,3915 (HALLER,

MULLER, A. *ch.* [8] 14, 135). — Erhitzt man den mit Chlorwasserstoff gesättigten oder mit etwas Brom versetzten Ester auf 100°, so geht er in Paracyanameisensäureester (s. Syst. No. 3931) über (WED.). Cyanameisensäureester wird in alkoholischer Lösung durch Zink und wenig starke Salzsäure zu Aminoessigsäure reduziert (WAL.). Konz. Salzsäure spaltet ihn in der Kälte in Oxalsäure, Ammoniumchlorid und Alkohol (WED.). Cyanameisensäureester zerfällt langsam mit Wasser, rasch durch Alkalien in Blausäure, Alkohol und Kohlendioxyd (WED.). Beim Behandeln mit alkoholischem Natriumäthylat oder mit wäbr.-alkoholischem Cyankalium tritt Spaltung ein in Blausäure und Kohlensäurediäthylester (NEF, A. 287, 290). Alkoholisches Ammoniak wirkt lebhaft ein unter Bildung von Urethan und Ammoniumcyanid (WED.). Methylamin und Anilin liefern Methyl- bzw. Phenyl-urethan (WED.).

**Oxalsäureäthylester-nitriloxyd (?)**  $C_2H_5O_2N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C:N:O$  (?). B. Bei der Einw. von Silbernitrit auf Bromessigester, neben anderen Verbindungen (SCHOLL, B. 34, 862; SCH., SCHÖFER, B. 34, 876). — Nadeln (aus Benzol). F: 111–111,5°. Leicht löslich in Eisessig, Äther, Chloroform; schwer in Wasser und Alkohol; fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Ligroin, kaltem Benzol.

**Halborthooxalsäure-triäthylester-nitril, Triäthoxy-acetonitril**  $C_6H_{11}O_3N = (C_2H_5 \cdot O)_3C \cdot CN$ . B. Beim Erhitzen von Chlordiäthoxyacetonitril  $(C_2H_5 \cdot O)_2CCl \cdot CN$  (gemischt mit Dichloräthoxyacetonitril) mit Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf 100° (BAUER, A. 229, 178). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 159–161,5°. Spez. Gew.: 1,0030 bei 15,5°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Kohlenwasserstoffen. Polymerisiert sich beim Aufbewahren.

**Halborthooxalsäure-tripropylester-nitril, Tripropyloxy-acetonitril**  $C_{11}H_{21}O_3N = (C_3H_7 \cdot O)_3C \cdot CN$ . B. Aus der Verbindung  $(C_3H_7 \cdot O)_2CCl \cdot CN$  durch Erwärmen mit  $C_3H_7 \cdot ONa$  (BAUER, A. 229, 179). — Flüssig. Kp: 216–219°.

**Oxalsäure-isobutylester-nitril, Cyanameisensäure-isobutylester**  $C_4H_9O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CN$ . B. Aus Oxamidsäureisobutylester durch Erhitzen mit Phosphor-pentoxyd (WEDDIGE, J. pr. [2] 10, 201). — Flüssigkeit von stechendem Geruch. Kp: 146°.

**Oxalsäure-allylester-nitril, Cyanameisensäure-allylester**  $C_5H_9O_2N = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CN$ . B. Durch Zersetzung der aus Dicyan und Allylalkohol entstehenden Verbindung  $C_5H_9ON_2$  mit tropfenweise zugesetzter, rauchender Salzsäure unter Kühlung, neben anderen Produkten (WAGNER, TOLLENS, B. 5, 1045). — Flüssigkeit von senfartigem Geruch. Kp: 135°.

**Halborthooxalsäure-diäthylester-chlorid-nitril, Chlor-diäthoxy-acetonitril**  $C_6H_{10}O_4NCl = (C_2H_5 \cdot O)_2CCl \cdot CN$ . B. Beim Erhitzen von Dichlor-äthoxy-acetonitril  $C_2H_5 \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CN$  mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf 100° (BAUER, A. 229, 176). — Flüssig. Kp: ca. 159–161°.

**Halborthooxalsäure-dipropylester-chlorid-nitril, Chlor-dipropyloxy-acetonitril**  $C_8H_{14}O_4NCl = (C_3H_7 \cdot O)_2CCl \cdot CN$ . B. Analog der vorigen Verbindung (BAUER, A. 229, 178). — Flüssig. Kp: 199–202°.

**Halborthooxalsäuremonomethylester-dichlorid-nitril, Dichlor-methoxy-acetonitril**  $C_3H_5ONCl_2 = CH_3 \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CN$ . B. Man fügt eine konz., aber noch flüssige Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol zu einem Gemisch aus 2 Mol.-Gew. Trichloracetonitril und 1 Mol.-Gew. Methylalkohol (BAUER, A. 229, 168). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp<sub>735</sub>: 148–149°. D<sub>15</sub>: 1,3885. Äußerst wenig löslich in Wasser, außerordentlich leicht in Alkohol, Äther und Kohlenwasserstoffen. — Bei längerer Einw. von Wasser bilden sich Blausäure und Salzsäure. Beim Einleiten von trockenem Bromwasserstoff wird Trichloracetamid gebildet (B., A. 229, 183). Verdünnte Schwefelsäure bewirkt sofort die Bildung von Trichloressigsäuremethylester (B., A. 229, 193). —  $C_3H_5ONCl_2 + PtCl_4$ . Morgenroter pulveriger Niederschlag (B., A. 229, 182). Wird durch Wasser zersetzt.

Ein polymeres Dichlormethoxyacetonitril  $(C_3H_5ONCl_2)_x$  entsteht bei längerem Aufbewahren von Dichlormethoxyacetonitril (BAUER, A. 229, 170). Schwer löslich in Äther. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

**Halborthooxalsäure-monoäthylester-dichlorid-nitril, Dichlor-äthoxy-acetonitril**  $C_4H_7ONCl_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CN$ . B. Analog dem Dichlormethoxyacetonitril (BAUER, A. 229, 171). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 160–161,5°. D<sub>15</sub>: 1,3394. — Verhält sich gegen Wasser und gegen Bromwasserstoff wie die Methylverbindung. Beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumäthylat im Einschlußrohr auf 100° entsteht zunächst das Nitril  $(C_2H_5 \cdot O)_2CCl \cdot CN$  und dann  $(C_2H_5 \cdot O)_3C \cdot CN$ . —  $C_4H_7ONCl_2 + PtCl_4$ . Rotes

Pulver. Wird von Wasser zersetzt. [Krystall. F: 171° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther.]

Bildet sehr leicht eine polymere Verbindung.

**Dichlor-propyloxy-acetonitril**  $C_3H_7ONCl_2 = C_3H_7 \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CN$ . B. Wie bei der entsprechenden Methylverbindung (BAUER, A. 229, 172). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 182—184°.  $D_{44}^{25}$ : 1,2382. —  $C_3H_7ONCl_2 + PtCl_4$ . Orangerotes Pulver.

**Dichlor-isobutyloxy-acetonitril**  $C_4H_9ONCl_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CN$ . Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 195—197°.  $D_{44}^{25}$ : 1,2226 (BAUER, A. 229, 175). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff erfolgt sofort Spaltung in Isobutylchlorid und Trichloracetamid.

**Oxalsäure-amidnitril, Cyanameisensäure-amid, Cyanformamid**  $C_2H_2ON_2 = H_2N \cdot CO \cdot CN$ . B. 96%ige Essigsäure wird mit Dicyan gesättigt und dann einige Stunden im Einschlußrohr auf 100° erwärmt; nach mehrmonatigem Stehen wird vom gebildeten Oxamid abfiltriert (BEKETOW, Z. 7, 99; B. 3, 872). — Tafeln. F: 60°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — Zerfällt beim Erwärmen über den Schmelzpunkt glatt in Blausäure und Cyanursäure. Geht durch konz. Salzsäure allmählich in Oxamid über. Die wäßr. Lösung zerfällt beim Erwärmen mit Silbernitrat, wobei Silbercyanid, Ammoniumnitrat und Kohlendioxyd entstehen.

**Oxalsäure-iminomethyläther-nitril, Cyanameisensäure-iminomethyläther**  $C_3H_5ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C(:NH) \cdot CN$ . B. Bei der Einw. von festem Kali auf in Äther gelösten Formylchloridoximmethyläther  $CH_3 \cdot O \cdot N:CHCl$ , neben anderen Produkten (BIDDLE, Am. 35, 349, 353). In eine Lösung von 50 g Cyankalium in 300 g Wasser und 100 g Methylalkohol wird bei 0° bis —5° ein ziemlich schneller Chlorstrom eingeleitet, bis die Lösung schwach alkalisch oder neutral geworden ist (B.). — Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von isonitril-artigem Geruch. Kp<sub>22</sub>: 33—34°. Schwer löslich in Wasser. — Verharzt nach kurzer Zeit.

**Oxalsäure-iminoäthyläther-nitril, Cyanameisensäure-iminoäthyläther**  $C_4H_7ON_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C(:NH) \cdot CN$ . B. Aus Äthylhypochlorit und wäßr. Cyankaliumlösung bei —10°, neben etwas Oxalsäure-bis-iminoäthyläther (NEF, A. 287, 274). Entsteht neben wenig Oxalsäure-bis-iminoäthyläther, wenn man in eine wäßr.-alkoholische Lösung von Cyankalium Bromcyan oder Chlorcyan einleitet (NEF, A. 287, 293) oder Dicyan unter Eiskühlung (NEF, A. 287, 323). — Süß und zugleich stechend riechendes Öl. Kp: 133° (Zers.); Kp<sub>30</sub>: 42°; Kp<sub>30</sub>: 50°; Kp<sub>42</sub>: 60°;  $D_{15}^{15}$ : 1,00 (NEF, A. 287, 276). Unbeständig. — Wird von verdünnter Salzsäure glatt in Ammoniumchlorid und Cyanameisensäureäthylester zerlegt. Zerfällt bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali in KCN und KCNO; mit verdünnter Natronlauge entsteht bei 0° außerdem zunächst Oxalsäure-bis-iminoäthyläther. Addiert Alkohol unter Bildung von Oxalsäure-bis-iminoäthyläther beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit wäßr. Cyankalium (NEF, A. 287, 282). Beim Erwärmen mit alkoholischem Natriumäthylat wird Iminokohlensäurediäthylester gebildet. Beim Erwärmen mit 3 Mol.-Gew. Anilin auf 100° entstehen Cyananilin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ , Ammoniak, HCN und Alkohol.

**Oxalsäure-iminoallyläther-nitril, Cyanameisensäure-iminoallyläther**  $C_4H_7ON_2 = CH_2=CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(:NH) \cdot CN$ . Eine Verbindung, der wahrscheinlich diese Konstitution zukommt („Allylalkoholdicyanid“), s. S. 554.

**Äthan-dinitril, Oxalsäure-dinitril, Dicyan, Cyan**  $C_2N_2 = NC \cdot CN$ . Zur Konstitution vgl.: THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. IV [Leipzig 1886], S. 319; NEF, A. 287, 266.

**Vorkommen und Bildung.** Freies Dicyan ist im Leuchtgas enthalten (KUNZ-KRAUSE, Z. Ang. 14, 652). Es bildet einen Bestandteil der Hochofengase (1,3%), die wenig oberhalb der Eintrittsstelle der Gebläseluft aufgefangen werden (BUNSEN, PLAYFAIR, J. pr. [1] 42, 265); seine Bildung erfolgt hier nicht direkt aus den Elementen, sondern durch Zersetzung von Cyanwasserstoff oder Cyaniden (WALLIS, A. 345, 357). Ältere Angaben über die direkte Bildung von Dicyan aus den Elementen auf elektrischem Wege haben sich als nicht stichhaltig erwiesen (WALLIS, A. 345, 353; BERTHELOT, C. r. 144, 354). Spektroskopischer Nachweis der Existenz von Dicyan im Kern eines zwischen Kohleelektroden in Luft oder Stickstoff brennenden Lichtbogens: v. WARTENBERG, Z. a. Ch. 52, 301. Dicyan entsteht beim Leiten von Stickstoff durch geschmolzenes, mit Kohlenstoff gesättigtes Eisen bei 1500° bis 1800° (ERLWEIN, D. R. P. 199973; C. 1908 II, 273). Bildet sich neben Wasserstoff, wenig Stickstoff und Kohle beim Leiten von Cyanwasserstoff durch eine dunkelrotglühende Porzellanröhre (SAINTE-CLAIRE DEVILLE, TROOST, C. r. 56, 897; J. 1863, 307). Wird eine Schmelze von Bariumcyanid mittels einer glühenden Kohlekathode, über die Stickstoff geleitet wird, elektrolysiert, so entweicht an der Anode Dicyan, während an der Kathode Barium-

cyanid regeneriert wird (MEHNER, D. R. P. 91814; C. 1897 II, 606). Dicyan entsteht beim Erhitzen der Cyanide von Edelmetallen, z. B. des Silbers (THAULOW, *Berzelius' Jahresber.* 23, 81; vgl. RAMMELSBURG, *J. pr.* [1] 41, 181; *J.* 1847/48, 485) und des Goldes (HIMLY, A. 42, 159, 339, 340). Beim Erhitzen von Mercuricyanid über 400°, neben wechselnden Mengen von Paracyan (CN)<sub>x</sub> (s. S. 553) (GAY-LUSSAC, A. ch. [1] 95, 175; *Gilberts Annalen der Physik* 53, 142; vgl. MAUMENÉ, *Bl.* [2] 35, 597); bei niedrigerer Temperatur erfolgt die Bildung von Dicyan, wenn man dem Mercuricyanid Mercurichlorid zusetzt, das durch das freiwerdende Quecksilber in Mercurochlorid übergeht (THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. IV [Leipzig 1886], S. 390). Cupricyanid gibt bei gelindem Erwärmen die Hälfte seines Cyans ab (LALLEMAND, C. r. 58, 750; *J.* 1864, 300). Daher entsteht Dicyan bei der Einw. von Cyankalium auf Kupfersulfat in wäßr. Lösung; diese Reaktion wurde zur Darstellung empfohlen von JACQUEMIN, *Bl.* [2] 43, 556; A. ch. [6] 6, 141; vgl.: NEF, A. 287, 323; WALLIS, A. 345, 362; vgl. dagegen: SENF, *J. pr.* [2] 35, 514; STUCKERT, *Z. El. Ch.* 16, 60. Cuprocyamid liefert Dicyan bei gelindem Erwärmen mit Ferrichloridlösung oder mit Braunstein und Essigsäure (JACQ.). Dicyan entsteht beim Erhitzen von Paracyan auf 860° (TROOST, HAUTEFEUILLE, C. r. 66, 796). Beim Erhitzen eines Gemisches von 2 Tln. völlig trockenem Ferrocyankalium mit 3 Tln. Mercurichlorid, neben Quecksilber (KEMP, *J. pr.* [1] 31, 63; A. 48, 151). Durch Erhitzen von Silbercyanamid CN<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub> unter Explosion (ELLIS, *Chem. N.* 100, 155). Beim Erhitzen von Isocyanatetribromid Br<sub>3</sub>C:N:N:CBr<sub>2</sub> (Syst. No. 209) mit sehr fein verteiltem Silber (durch Umlagerung des zuerst entstandenen Diisocyan (C:N:N:C?), neben anderen Produkten (THIELE, A. 303, 71). — Aus Glyoxim HO-N:CH-CH:N-OH durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (LACH, B. 17, 1573). Durch langsames Erhitzen von 5 Mol.-Gew. Oxamid mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentasulfid (HENRY, B. 2, 307). Beim Erhitzen von Oxamid mit der 8-fachen Menge Phosphorperoxyd auf 120–160° (BERTAGNINI, A. 104, 176). Beim Erhitzen des Ammoniumoxalates oberhalb 290° (DEHN, HEUSE, *Am. Soc.* 29, 1139; vgl. DUMAS, A. ch. [2] 44, 132). Beim Erhitzen von Ammoniumoxalat mit Glycerin, neben Ammonium-formiat, -carbonat und -cyanid (STORCH, B. 19, 2459). Durch Abspaltung von H<sub>2</sub>S aus Flaveanwasserstoff NC-CS-NH<sub>2</sub> (s. S. 564) mittels Silberlösung (VÖLCKEL, A. 38, 319). Durch Erhitzen von Phospham (PN<sub>2</sub>H)<sub>x</sub> mit getrocknetem, neutralem Kaliumoxalat auf Dunkelrotglut (VIDAL, D. R. P. 95340; C. 1898 I, 542).

*Darst.* Äquimolekulare Mengen Mercurichlorid und Mercuricyanid werden in trockenem, fein gepulvertem Zustand gemischt und schwach erwärmt. Anfangs bildet sich etwas Kohlendioxyd (durch den Luftsaurestoff), dann entweicht in regelmäßigem Strome etwa die Hälfte des Dicyans; der Rest geht in Paracyan über (THOMSEN). — Darstellung von reinem (blausäurefreiem) Dicyan: WALLIS, A. 345, 362.

Zur Darstellung von flüssigem Dicyan erhitzt man mit Dicyan gesättigte Kohle in dem einen Schenkel einer zweischenkelligen, zugeschmolzenen Röhre; das Gas kondensiert sich leicht in dem anderen Schenkel (MELSENS, C. r. 77, 782; *J.* 1873, 23). Apparat zur Bereitung von flüssigem Dicyan: HOFMANN, B. 3, 664.

*Physikalische Eigenschaften.* Farbloses Gas von stechendem Geruch; brennt mit pfirsichblütroter Farbe. Erstarrt in einer Kältemischung aus Chlorcalcium und Schnee zu einer eisähnlichen Masse (BUNSEN, *Ann. d. Physik* 46, 101). F: –34,4° (FARADAY, A. ch. [3] 15, 277; A. 56, 158). Leitet man einen schwachen Luftstrom auf die Oberfläche von flüssigem Dicyan, so erstarrt es sofort (DRION, LOIR, *J.* 1860, 41). — Kp<sub>760</sub>: –20,7° (BUNSEN). Tension als Funktion der Temperatur: BERTRAND, C. r. 104, 1569. Tension: 80 cm Quecksilber bei –20°, 207 cm bei 0°, 333 cm bei +15°, 380 cm bei +20° (BUNSEN, *Ann. d. Physik* 46, 102; A. 32, 201); 76,1 cm Quecksilber bei –20,4°, 180 cm bei 0°, 307 cm bei +15° (CHAPUIS, RIVIÈRE, C. r. 104, 1505; A. ch. [6] 14, 287); 1,53 Atm. bei –12,2°, 2,37 Atm. bei 0°, 4,00 Atm. bei +17,2°, 7,50 Atm. bei +39,4° (FARADAY). — Spez. Gew. des flüssigen Dicyans (gegen Wasser): 0,866 bei 17,2° (FARADAY), des gasförmigen Dicyans (gegen Luft): 1,8064 (GAY-LUSSAC), 1,804 (TH. THOMSON, *Annals of Philosophy* 9, 16; *Gm.* 1, 306). — Verhalten des Dicyans gegen Lösungsmittel (Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol, Terpentinöl): GAY-LUSSAC, A. ch. [1] 95, 178; ZETTEL, M. 14, 224, 229; BERTHELOT, C. r. 138, 1650; 139, 93; A. ch. [8] 3, 146, 163. Dicyan wird von Quecksilber in geringer Menge absorbiert, namentlich bei höherem Druck (AMAGAT, C. r. 68, 1172; *J.* 1869, 70 Anm.). Flüssiges Dicyan als Lösungs- und Ionisierungsmittel: CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* 39, 218; vgl. GORE, *Chem. N.* 24, 303; *J.* 1871, 357; *Proc. Roy. Soc.* 20, 68. — n<sub>D</sub>: 1,325 (flüssig) (BLEEKRODE, R. 4, 78); n<sub>D</sub>: 1,318 (flüssig) (DECHANT, M. 5, 623). Refraktion und Dispersion des gasförmigen Dicyans: KETTLER, *Ann. d. Physik* 124, 395; CROUELLEBOIS, A. ch. [4] 20, 185; *J.* 1870, 170; MASCART, C. r. 78, 621, 682; *J.* 1874, 149, 150; CHAPUIS, RIVIÈRE, C. r. 103, 38; 104, 1434; A. ch. [6] 14, 36; STUCKERT, *Z. El. Ch.* 16, 48, 67, 70. Molekular-Refraktion: BRÜHL, *Ph. Ch.* 16, 513; B. 40, 899. Über das Emissionsspektrum des Dicyans vgl. KAYSER, *Handbuch der Spektroskopie*, Bd. V [Leipzig 1910], S. 198, 228. — Kompressibilität: REGNAULT, A. ch. [3] 4, 52; 5, 75. Kompressibilität und deren Be-

ziehung zur Refraktion: CHAPPUIS, RIVIÈRE, *C. r.* 103, 38; 104, 1434; *A. ch.* [6] 14, 23. Absorption von Dicyan durch Kokosnußkohle bei verschiedenen Drucken: HUNTER, *Soc.* 24, 79; 25, 650; *J.* 1871, 56; 1872, 46. Reibung und Transpiration des Dicyans: O. E. MEYER, *Ann. d. Physik* 127, 379; 143, 26; 148, 549; *J.* 1871, 46; 1873, 17. — Verdampfungswärme: CHAPPUIS, *C. r.* 104, 899; *A. ch.* [6] 15, 517. 1st stark endotherm (THOMSEN, *Ann. d. Physik* 92, 55; *J.* 1854, 39; vgl. *B.* 13, 152). Verbrennungswärme (bei konstantem Druck): 262,5 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* 90, 781, 1241; *A. ch.* [5] 23, 178), 259,62 Cal. (THOMSEN, *Ph. Ch.* 52, 348). Entzündungstemperatur: DIXON, COWARD, *Soc.* 95, 519. Kritische Daten: DEWAR, *Philosophical Magazine* [5] 18, 214; *J.* 1885, 60. — Spezifisch magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *C. r.* 148, 414. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *Journal of Physical Chemistry* 5, 515. Die elektrische Leitfähigkeit des flüssigen Dicyans ist äußerst gering (CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* 39, 217; vgl. KEMP, *A.* 5, 4). Ionisation des Dicyans durch Radiumstrahlen: KLEEMAN, *C.* 1907 II, 127.

*Chemisches Verhalten.* Völlig reines und trocknes Dicyan zersetzt sich nicht beim Aufbewahren; Belichtung ist ohne Einfluß. Ist die geringste Spur Feuchtigkeit zugegen, so entsteht bald ein schwarzer Beschlag; vgl. unten bei der Einw. von Wasser (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] 43, 306). — Dicyan geht bei etwa 400° teilweise in Paracyan über, besonders unter erhöhtem Druck (TROOST, HAUTEFEUILLE, *C. r.* 66, 736, 798; *J.* 1868, 297); bei höherer Temperatur geht das Paracyan wieder in Dicyan über (TR., H.). Bei 800° ist Dicyan noch kaum merklich in Kohle und Stickstoff zerfallen; dieser Zerfall erfolgt aber bei 1200° (V. MEYER, GOLDSCHMIDT, *B.* 15, 1164). Die Zersetzung wird durch Kryolithpulver beschleunigt (P. SCHÜTZENBERGER, L. SCHÜTZENBERGER, *C. r.* 111, 774). Durch Eisen wird die Zersetzung bei Hellrotglut bewirkt (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [1] 95, 179). Schnell erfolgt diese durch den elektrischen Lichtbogen (BUFF, HOFMANN, *A.* 113, 136); momentan durch explodierendes Knallquecksilber (BERTHELOT, *C. r.* 93, 617). Über die Zersetzung und Polymerisation durch den elektrischen Funken s.: BUFF, HOFMANN; BERTHELOT, *C. r.* 95, 955; 144, 355. Dicyan zerfällt auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoffgas auf Dunkelrotglut unter dem Einfluß des hierbei freigewordenen Jodes in die Elemente (BERTHELOT, *Bl.* [2] 9, 187). — Dicyan bildet unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen feste, in verdünntem Alkali lösliche, kohlenstoffreiche Kondensationsprodukte wechselnder Zusammensetzung unter gleichzeitiger Abspaltung von Stickstoff (GAUDECHON, *C. r.* 143, 117; vgl. BERTHELOT, *C. r.* 82, 1362).

*Langsame Oxydation* durch Sauerstoff in Gegenwart von Wasser und Alkohol: BERTHELOT, *C. r.* 139, 173; *A. ch.* [8] 3, 176. Erscheinungen bei Verbrennung von Dicyan in Luft (Struktur und Zusammensetzung der Flamme): SMITHELLS, DENT, *Soc.* 65, 603. Ein äquimolekulares Gemenge von Dicyan und Sauerstoff explodiert durch einen kräftigen elektrischen Funken sehr heftig, auch wenn es mit Phosphorpentoxyd getrocknet ist; hierbei entstehen Kohlenoxyd und Stickstoff (DIXON, *Soc.* 49, 385; D., STRANGE, GRAHAM, *Soc.* 69, 761). Über den Explosionsvorgang von Dicyan in Mischung mit Sauerstoff bzw. Stickstoffdixyd (Druck, Temperatur, Geschwindigkeit) s.: BERTHELOT, VIEILLE, *C. r.* 98, 549, 605, 647, 708; *A. ch.* [6] 4, 38, 41, 53; D., STR., GR.; D., *Ph. Ch.* 49, 504; D., COWARD, *Soc.* 95, 519, 536. Die Oxydation des Dicyans durch Chlormonoxyd oder wäßr. unterchlorige Säure führt zu Kohlendioxyd, Stickstoff, Chlor und anderen Produkten (BALARD, *A. ch.* [2] 57, 257, 277; *A.* 14, 174). — Dicyan verbindet sich mit Wasserstoff zu Cyanwasserstoff unter dem Einfluß stiller elektrischer Entladungen (BOILLOT, *C. r.* 76, 1132; *J.* 1873, 293), desgl. beim Leiten des Gasgemisches durch eine auf 500–550° erhitzte Röhre (BERTHELOT, *C. r.* 89, 64; *A. ch.* [5] 18, 380); unter dem Einfluß elektrischer Funken entstehen außerdem Acetylen und Stickstoff (BERTH., *A. ch.* [4] 9, 419). Dicyan liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) Aminoessigsäure (neben anderen Produkten) (EMMERLING, *B.* 6, 1352); beim Erhitzen mit stark überschüssiger Säure vom spez. Gew. 2,0 auf 280° Äthan, Ammoniak und etwas Kohlendioxyd (BERTHELOT, *C. r.* 64, 763; *J.* 1867, 347). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure geht Dicyan in Äthylendiamin über (FAIRLEY, *Soc.* 17, 363; *J.* 1864, 412; vgl. dagegen ZETTEL, *M.* 14, 230). — Kalium verbrennt bei gelindem Erwärmen in Dicyan gas zu Kaliumcyanid (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [1] 95, 179). Trocknes Dicyan reagiert mit den Alkalihydriden bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Cyanid und Cyanwasserstoff:  $C_2N_2 + KH = KCN + HCN$  (MOISSAN, *A. ch.* [8] 6, 317). Dicyan verbindet sich mit erhitztem Mangan (LIDOW, *Jk.* 35, 1238; *C.* 1904 I, 1127). Es verbindet sich mit Zink, Cadmium und Eisen bei 300° (BERTHELOT, *C. r.* 89, 65; *A. ch.* [5] 18, 381). Beim Erwärmen des Dicyans mit Kupfer, Eisen oder Blei auf 500–550° entweicht Stickstoff unter Carbidbildung (BERTHELOT, *C. r.* 89, 66; *A. ch.* [5] 18, 381).

Die bei –23° hergestellte Mischung von Dicyan mit Fluor explodiert heftig beim Anzünden ohne Kohleabscheidung (MOISSAN, *Traité de Chimie minérale*, Bd. II [Paris 1905], S. 324). Einw. von feuchtem Chlor: SERULLAS, *A. ch.* [2] 35, 299; *Berz. Jahresber.* 8, 93.

Die Lösung von Dicyan in reinem Wasser färbt sich bald braun, scheidet braune Oxalsäure (S. 553) ab (VAUQUELIN, *A. ch.* [2] 9, 114) und enthält dann Oxalsäure (PELOUZE,

RICHARDSON, A. 26, 64), Harnstoff (WÖHLER, *Ann. d. Physik* 15, 627), Cyanwasserstoff (als Hauptprodukt),  $NH_3$  und  $CO_2$  (VAUQ.). Die nämlichen Stoffe entstehen beim Erhitzen der kaltgesättigten Dicyanlösung auf  $100^\circ$  im Einschlußrohr (ZETTEL, M. 14, 224). Verdünnte Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Kohlensäure) verhindern die Zersetzung der wäßr. Dicyanlösung (GIANELLI, J. 1856, 435; ZETTEL). Beim Sättigen von wäßr. Kalilauge mit Dicyan entstehen Azulminsäure, Kaliumcyanid und -cyanat,  $NH_3$  und  $CO_2$  (ZETTEL, M. 14, 229; vgl. WÖHLER, *Gilberts Annalen der Physik* 71, 96; A. ch. [2] 20, 354). Cyanid und Cyanat entstehen auch bei Einw. des Dicyans auf Kaliumcarbonat in der Rotglut, sowie auf Barytwasser (WÖHLER, *Gilberts Annalen der Physik* 71, 96; 73, 162; A. ch. [2] 20, 354). Dicyan nimmt beim Erwärmen mit 96%iger Essigsäure im Einschlußrohr Wasser auf und bildet Cyanformamid  $NC \cdot CO \cdot NH_2$  (s. S. 549) neben Oxamid (BEKETOW, H. 7, 99; B. 3, 872). Dicyan geht beim Behandeln mit starker wäßr. Halogenwasserstoffsäure in der Kälte in Oxamid über (SCHMITT, GLUTZ, B. 1, 66); desgl. erfolgt der Übergang in Oxamid beim Auflösen von Dicyan in 3%igem Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz eines Tropfens Kalilauge, wobei sich Sauerstoff entwickelt (RADZISZEWSKI, B. 18, 355), ebenso beim Stehen der wäßr. Lösung von Dicyan, die mit etwas Acetaldehyd oder Onanthaldehyd versetzt ist (LIEBIG, A. 113, 246; SCHIFF, A. 151, 212). — Dicyan verbindet sich mit 1 Mol. Schwefelwasserstoff zu Flaveanwasserstoff  $NC \cdot CS \cdot NH_2$  (s. S. 564) (GAY-LUSSAC, A. ch. [1] 95, 195; ANSCHÜTZ, A. 254, 262), mit 2 Mol.  $H_2S$  zu Rubeanwasserstoff  $H_2N \cdot SC \cdot CS \cdot NH_2$  (s. S. 565) (WÖHLER, *Annalen d. Physik* 3, 178; vgl. LIEBIG, WÖHLER, *Ann. d. Physik* 24, 167). Dicyan wirkt auf Alkalisulfide und -polysulfide unter Bildung von Rhodaniden ein (WÖHLER, *Ann. d. Physik* 3, 181; GUTMANN, B. 42, 3629). Gibt mit Natriumhydrosulfid in Alkohol das Natriumsalz des Rubeanwasserstoffs (WOLLNER, J. pr. [2] 29, 129).

Trocknes Dicyan verbindet sich mit trockenem Ammoniak unter Bildung von Hydrazulmin  $C_4H_6N_6$  (S. 553) (JACOBSEN, EMMERLING, B. 4, 949). Mit wäßr. Ammoniak liefert Dicyan die gleichen Produkte wie mit Wasser allein; in konz. Lösungen entsteht hauptsächlich Azulminsäure  $C_4H_5ON_5$  (S. 553), in schwächeren Oxamid, oxamidsaures und oxalsaures Ammonium (JACOBSEN, EMMERLING, B. 4, 949). — Dicyan verbindet sich mit wäßr., eisgekühltem Hydroxylamin zu Oxalsäurebisamidoxim  $H_2N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$  (E. FISCHER, B. 22, 1931; TIEMANN, B. 22, 1936). — Vereinigt sich mit Hydrazinhydrat zu der Verbindung  $H_2N \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot NH_2$  (ANGELI, G. 23 II, 103; CURTIUS, DEDICHEN, J. pr. [2] 50, 253).

Dicyan wird von Alkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, begierig absorbiert; dabei entstehen Oxalsäurediäthylester, Äthylchlorid, Ammoniumchlorid und wenig Ameisensäureester (VOLHARD, A. 158, 119), daneben Urethan  $H_2N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und das Hydrochlorid des Oxalsäure-bis-iminoäthyläthers (S. 547) (PINNER, KLEIN, B. 11, 1481). Bei der Einw. von Dicyan auf eiskalten wäßrigen Alkohol in Gegenwart von Cyankalium entsteht Cyanameisensäure-iminoäthyläther (s. S. 549) neben wenig Oxalsäure-bis-iminoäthyläther; in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht letztere Verbindung als Hauptprodukt (NEF, A. 297, 323). Dicyan wird durch wäßrige und alkoholische Cyankalium-Lösungen in großer Menge absorbiert, wobei viele Kondensations- und Polymerisations-Produkte entstehen (BERTHELOT, C. r. 138, 1653; 139, 93; A. ch. [8] 3, 155, 164). Wirkt auf Alkohol oder Äther im Laufe mehrerer Monate ein unter Bildung von Azulminsäure, Blausäure und Harnstoff (MARCHAND, J. pr. [1] 18, 104), sowie von Oxalsäure und Ammoniak (GIANELLI, J. 1856, 435). Zur Zersetzung von Dicyan durch Alkohol vgl. auch BERTHELOT, A. ch. [8] 3, 151, 167. Dicyan verbindet sich direkt mit Allylalkohol zur Verbindung  $C_4H_5ON_3$  („Allylalkoholdicyanid“, S. 554) (TOLLENS, B. 5, 621). — Dicyan, in wäßr. Acetaldehyd geleitet, erzeugt Äthylidendioxamid  $(H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH)_2CH \cdot CH_3$  (BERTHELOT, PÉAN DE SAINT-GILLES, C. r. 56, 1172; A. 128, 338; vgl. SCHIFF, A. 151, 211). Vereinigt sich mit Acetessigester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat zu  $NC \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ; ähnlich verläuft die Reaktion mit anderen Verbindungen mit „saurer Methylengruppe“ (W. TRAUBE, B. 31, 191, 2938; A. 332, 104). — 1 Mol.-Gew. Dicyan vereinigt sich direkt mit 2 Mol.-Gew. Anilin zu symm. Diphenyl-oxalsäurediamidin („Cyananilin“)  $[C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) - ]_2$  (HOFMANN, A. 66, 130; vgl. SENF, J. pr. [2] 35, 513); analog verläuft die Reaktion mit anderen aromatischen Aminen (vgl. z. B. BLADIN, Bl. [2] 41, 126, 128, 129; STRAKOSCH, B. 5, 693). Einw. von Dicyan auf Aminobenzoesäuren: GRIESS, B. 11, 1987, 2180. 1 Mol.-Gew. Dicyan verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Semicarbazid zu  $NC \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  (THIELE, SCHLEUSSNER, A. 295, 162). Mit 1 Mol.-Gew. symm. Diphenylguanidin entsteht Diphenylparabansäure-triimid

$$\begin{array}{l} \text{HN} : \text{C} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{HN} : \text{C} - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \rangle \text{C} : \text{NH} \text{ (Syst. No. 3614) (HOFM., A. 67, 159; B. 2, 688; DRECK-}$$

MANN, KÄMMERER, B. 40, 3740 Anm.); analog verläuft die Reaktion mit symm. Ditolylguanidin (LANDGREBE, B. 10, 1587; BERGER, B. 12, 1855), mit symm. Triphenylguanidin (HOFM.,

**B. 3, 764**) und mit symm. Tri-o-tolyl-guanidin (B.). Bei der Einw. von Dicyan auf Amino-guanidin in Alkohol entsteht die Verbindung  $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot C(NH_2) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  (TH., SCHL., A. 295, 161). Dicyan bildet mit Phenylhydrazin in wäbr. Suspension die Verbindung  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2) \cdot CN$  (Syst. No. 2021) (E. FISCHER, A. 190, 138; BLADIN, B. 18, 1546; BÄMBERGER, DE GRUYTER, B. 26, 2391), in benzolischer oder alkoholischer Lösung hingegen die Verbindung  $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C(NH_2)]_2$  (Syst. No. 2021) (SENF, J. pr. [2] 35, 531; BÄMB., DE GR.). — Reagiert mit Diazomethan in Äther bei  $-10^\circ$  unter Bildung von

Cyanosotriazol  $\begin{array}{c} N-NH-N \\ | \quad | \quad | \\ HC \quad \quad C \cdot CN \end{array}$  (Syst. No. 3899) und dessen N-Methylderivat; analog verläuft die Reaktion mit Diazoäthan (PERATONER, AZZARELLO, R. A. L. [5] 16 II, 238, 318, 321; G. 38 I, 84, 88). — Einw. auf Albumin: LOEW, J. pr. [2] 16, 63.

**Physiologisches Verhalten.** In der Giftwirkung ist Dicyan von der Blausäure nur graduell verschieden; für Warmblüter weniger giftig als diese. Wirkt auf die meisten Enzyme hemmend, tötet tierisches und pflanzliches Protoplasma, wirkt lähmend auf das Nervensystem, verhindert die Sauerstoffübertragung durch das Blut infolge chemischer Veränderung der Proteine (Bildung von Cyanalbumin, Cyanhämoglobin usw.). Vgl.: KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, Bd. II [Stuttgart 1906], S. 842; CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 919.

**Analytisches.** Freies Dicyan bläut, wie Cyanwasserstoff, eine alkoholische Kupfersulfat-Guajaconsäure-Lösung intensiv (KUNZ-KRAUSE, Z. Ang. 14, 654). Zum Nachweis von Dicyan neben Cyanwasserstoff leitet man das Gasgemisch durch angesäuerte Silbernitratlösung und dann in Kalilauge. Das Silbernitrat hält allen Cyanwasserstoff zurück, aber nur Spuren von Dicyan, die durch einen Luftstrom wieder ausgetrieben werden können. Bei Anwesenheit von Dicyan enthält die Kalilauge Cyanid und Cyanat (WALLIS, A. 345, 359). — Zur quantitativen Bestimmung von Dicyan neben Cyanwasserstoff leitet man das Gemisch am besten direkt in Ammoniakflüssigkeit. Ein aliquoter Teil der Lösung wird unter Zusatz von Kaliumjodid mit Silberlösung titriert, wobei der gesamte Cyanwasserstoff und die Hälfte des Dicyans angezeigt wird. Die andere Hälfte ist in Ammoniumcyanat übergegangen, das durch Eindampfen der Lösung in Harnstoff übergeht, der nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  gewogen wird (WALLIS, A. 345, 361).

Verbindung mit Kupferchlorür  $C_2N_2 + 2CuCl$ . Hellgelbe Krystalle (RABAUT, Bl. [3] 19, 786).

**Paracyan**  $(CN)_x$ . Zur Molekulargröße und Konstitution vgl. MULDER, R. 6, 199. B. Flüssiges Dicyan verwandelt sich beim Erhitzen auf  $500^\circ$  langsam zum Teil in Paracyan (TROOST, HAUTEFEUILLE, C. r. 66, 798; J. 1868, 299). Beim Erhitzen von Mercuricyanid im geschlossenen Rohr über  $350^\circ$  entsteht außer Dicyan um so mehr Paracyan, je höher der Druck und je niedriger die Temperatur ist (TR., H., C. r. 66, 736; J. 1868, 297; vgl. JOHNSTON, Berzelius' Jahresber. 10, 72; A. 22, 280). Beim Glühen von Silbercyanid (THAULOW, Berzelius' Jahresber. 23, 81, 84). Cyanurjodid zerfällt beim Erhitzen glatt in Paracyan und Jod (KLASON, J. pr. [2] 34, 158). — Darst. Man erhitzt Mercuricyanid in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden lang auf  $440^\circ$  und läßt über das Produkt bei  $440^\circ$  Dicyan streichen (TR., H.). — Braunschwarze, äußerst voluminöse Masse. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Teilweise löslich in Atzalkalien (J.). Unlöslich in Salpetersäure, in der Wärme löslich in konz. Schwefelsäure und Salzsäure (J.; DELBRÜCK, A. 64, 296). — Bei  $860^\circ$  verwandelt sich das Paracyan völlig in Dicyan (TR., H.). Zerfällt beim Glühen im Wasserstoffstrom in Blausäure, Ammoniak und Kohle (D.).

**Hydrazulmin**  $C_4H_6N_6$ . B. Beim Zusammenbringen von trockenem Dicyan mit überschüssigem, trockenem Ammoniak (JACOBSEN, EMMERLING, B. 4, 949). — Pechschwarze glänzende Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, und hinterläßt Paracyan. Zerfällt in Berührung mit Wasser sofort in Ammoniak und Azulminsäure.

**Azulminsäure** (Azulmsäure), Hydrazulmoxin  $C_4H_5ON_5$ . B. Entsteht neben Oxamid und Oxamidsäure beim Einleiten von Dicyan in wäbr. Ammoniak; je konzentrierter dieses ist, um so mehr Azulminsäure wird gebildet (JACOBSEN, EMMERLING, B. 4, 950). — Braune Flocken. Schwer löslich in reinem Wasser. Die Lösung in reinem Wasser fluoresciert violett, die in Kalilauge oder Schwefelsäure grün. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in Ammoniak und Mykomelinsäure  $C_4H_4O_2N_4$  (s. bei Harnsäure, Syst. No. 4156). Geht bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Permanganat in Azoxulmoxin über.

**Azoxulmoxin**  $C_4H_3O_2N_5$ . Darst. Man erwärmt Azulminsäure mit Salpetersäure (spez. Gew.: 1,4) auf dem Wasserbade, bis die Lösung rotgelb geworden ist und krystallisiert die beim Erkalten anschließende Verbindung aus Salpetersäure um (JACOBSEN, EMMERLING, B. 4, 952). — Rotgelbes Krystallpulver. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in

konz. Schwefelsäure (mit intensiv hellgrüner Fluoreszenz). Löslich in wäbr. Ammoniak; die Lösung gibt mit Silbernitrat eine braune, flockige Fällung.

Mykomelinsäure,  $C_6H_4O_2N_4 + \frac{1}{2}H_2O$ , s. bei Harnsäure, Syst. No. 4156.

Verbindung  $C_8H_8ON_2$ , „Allylalkoholdicyanid“, wahrscheinlich  $CH_2:CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C:(NH)\cdot CN$ . B. Durch Einleiten von Dicyan in Allylalkohol (TOLLENS, B. 5, 621). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 150–151° (T.). — Zerfällt mit rauchender Salzsäure in Ammoniumchlorid und Cyanameisensäureallylester und daneben in Allylchlorid und Oxamid (WAGNER, T., B. 5, 1045).

**Oxamidsäure-diacetylamidin**  $C_6H_8O_3N_3 = H_2N\cdot CO\cdot C(NH\cdot CO\cdot CH_3)(N\cdot CO\cdot CH_3)$  (?). B. Aus Halborthoxalsäuretetramethylester und Acetamid im Einschlußrohr bei 180° (AN-SCHÜTZ, STIEPEL, A. 306, 17). — Sehr hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther).

**Äthandiamidin, Oxalsäure-diamidin, Oxamidin**  $C_6H_8N_4 = HN:C(NH_2)\cdot C(NH_2):NH$ . B. Das salzsaure Salz entsteht bei mehrwöchiger Einw. von salzsaurem Oxalsäure-bis-iminoäthyläther auf eine Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol (PINNER, B. 16, 1656). —  $C_2H_8N_4 + HCl + H_2O$ . Große Blätter. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Sehr leicht zersetzbar, namentlich in Lösung.

*Oxalsäure-Derivate des Hydroxylamins und anderer Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen.*

**Äthansäurehydroxamsäure, Oxalsäure-monohydroxylamid, Oxalmonohydroxamsäure**  $C_2H_3O_4N = HO_2C\cdot C:(N\cdot OH)\cdot OH$  bezw.  $HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ . B. Das Natriumsalz entsteht durch Behandeln von Phenyl-endoxy-oxo-oximino-tetrahydroglyoxalin-carbonsäureanilid

$$C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot \overset{O}{\underset{O}{\text{C}}}\cdot N(C_6H_5)\cdot CO$$
 mit 10%iger Natronlauge (DIMROTH, DIENSTBACH, B. 41, 4077). —  $NaC_2H_3O_4N$ . Nadelchen (aus wenig Wasser durch Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser; sonst unlöslich. Verpufft schwach beim Erhitzen über 200°. Die wäbr. Lösung reagiert kräftig sauer, gibt mit  $FeCl_3$  eine intensive Braunrotfärbung. Mit Blei- und Barium-acetat entstehen farblose, mit Kupferacetat schmutzig grüne, schleimige Niederschläge.

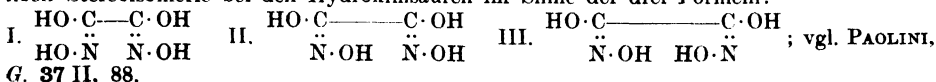
**Oxalsäure-methylester-hydroxylamid, Methyloxalmonohydroxamsäure**  $C_3H_5O_4N = CH_3\cdot O_2C\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Oxalsäuredimethylester in absolutem Methylalkohol mit einer 13%igen methylalkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin (LOSSEN, BEHREND, SCHÄFER, B. 27, 1110). — Feste, sehr hygroskopische Masse. F: 120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; heißes Wasser bewirkt Zersetzung. —  $NH_4C_3H_4O_4N$ . Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Geht beim Digerieren mit wäbr. Ammoniak in das Ammoniumsalz der Oxamidhydroxamsäure über. —  $NaC_3H_4O_4N + C_3H_5O_4N$ . Verpufft beim Erhitzen.

**Oxalsäure-amid-hydroxylamid, Oxamidhydroxamsäure, Hydroxyl-oxamid**  $C_2H_4O_3N_2 = H_2N\cdot CO\cdot C(OH):N\cdot OH$  bezw.  $H_2N\cdot CO\cdot CO\cdot NH\cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. ULPANI, FERRETTI, G. 32 I, 214. — B. Durch Einw. von Hydroxylamin auf Oxamäthan in völlig wasserfreiem Alkohol (SCHIFF, MONSACCHI, A. 288, 314; PICKARD, CARTER, Soc. 79, 842). Aus 10 g C-Nitro-malonamid durch Einw. von 20 g konz. Schwefelsäure in der Kälte (ULPANI, FERRETTI, G. 32 I, 209). Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von Ammoniak auf Methyloxalmonohydroxamsäure in Alkohol (LOSSEN, BEHREND, SCHÄFER, B. 27, 1111). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 156° (HOLLEMAN, R. 15, 149), 159° (SCHL., M.). Bei schnellem Erhitzen eines halben Grammes im Luftbad auf 130° tritt heftige Explosion ein (SCHL., M.). Erhitzt man die Verbindung längere Zeit auf 105–110°, so zerfällt sie in Harnstoff und Kohlendioxyd (H.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser (SCHL., M.). Leicht löslich in verdünnten Säuren (SCHL., M.). Verhält sich gegen Alkalien wie eine einbasische Säure (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, Soc. 81, 1564; SCHIFF, A. 326, 259). — Liefert bei der Verseifung Oxamidsäure und Oxalsäure (U., F.). Wird durch  $FeCl_3$  intensiv braunrot gefärbt (SCHL., M.; U., F.). Gibt mit Kupferacetatlösung einen grünen Niederschlag und mit Mercuronitrat einen charakteristischen gelben Niederschlag  $C_2H_2O_3N_2Hg_2$  (U., F.). Liefert ein Acetylderivat (s. S. 555) (SCHL., M.) und ein Benzoylderivat [F: 157°] (HOLLEMAN, R. 15, 149). Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Phenylhydrazin entsteht Oxalsäure-amid-phenylhydrazid (P., A., B., C.). —  $NH_4C_2H_3O_3N_2$  (U., F.). — Silbersalz. Weiß, in trockenem Zustand beständig, explodiert beim Erhitzen (P., A., B., C.).

**Oxamid-äthylhydroxamsäure**  $C_4H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C(OH) : N \cdot O \cdot C_2H_5$  bezw.  $H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Silbersalz der Oxamidhydroxamsäure und Äthyljodid (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc.* 81, 1566). — Blättchen (aus Alkohol). *F.* 178°.

**Oxamid-acetylhydroxamsäure**  $C_4H_8O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C(OH) : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus Oxamidhydroxamsäure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (SCHIFF, MONSACCHI, *A.* 288, 316). — Perlmutterglänzende Schuppen (aus Wasser). *F.* 172–174° (Zers.) (SCHIFF, MONSACCHI, *A.* 288, 316), 171–172° (ULPIANI, FERRETTI, *G.* 32 I, 216), 178° (Zers.) (HOLLEMAN, *R.* 15, 149). Löslich in heißem Wasser, Essigsäure und Alkohol (SCH., M.). — Reagiert sauer gegen Lackmus (PICKARD, CARTER, *Soc.* 79, 842). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 105° entsteht Cyanursäure (SCH., M.). Durch Erwärmen mit Sodalösung entsteht Carbonyldicarbamid, durch Kochen mit verdünntem Ammoniak quantitativ Biuret (P., C.), durch Kochen mit Dimethylanilin quantitativ Harnstoff (P., ALLEN, BOWDLER, C., *Soc.* 81, 1566).

**Äthandihydroxamsäure, Oxaldihydroxamsäure**  $C_2H_4O_4N_2 = HO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bezw.  $HO \cdot NH \cdot CO \cdot C(OH) : N \cdot OH$  bezw.  $HO \cdot N : C(OH) \cdot C(OH) : N \cdot OH$ . Die Art der Isomerie der im folgenden beschriebenen drei Verbindungen ist nicht bekannt. Theoretisch möglich ist außer der Desmotropie zwischen Hydroxim- und Hydroxamsäuren auch noch Stereoisomerie bei den Hydroximsäuren im Sinne der drei Formeln:



a) **Oxaldihydroxamsäure** von H. Lossen. *B.* Beim Übergießen von Oxalester mit einer wäbr., durch Ammoniak neutralisierten Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid; man leitet Ammoniak in die Lösung und erwärmt das gefällte Ammoniumsalz mit Essigsäure (HANTZSCH, URBACH, *B.* 27, 801). Das Hydroxylaminsalz entsteht, wenn man eine 4%ige Lösung von 3 Mol.-Gew. reinem Hydroxylamin in Methylalkohol langsam mit 1 Mol.-Gew. Oxalester versetzt und das ausgeschiedene Salz durch kalte Salzsäure zerlegt (W. LOSSEN, SCHÄFER, *B.* 27, 1108; vgl. H. LOSSEN, *A.* 150, 315). Die Alkalisalze entstehen (neben Oxalaten) aus 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin, 1 Mol.-Gew. Oxalester und alkoholischem Alkali (W. LOSSEN, SCHÄFER, BEHREND, *B.* 27, 1108; vgl. DIMROTH, DIENSTBACH, *B.* 41, 4078). — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). Schmilzt und verpufft bei 165° (H., U.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (H. Lo.). — Zweibasische Säure, doch liefern wäbr. Alkalien auch im Überschuß nur einbasische Salze (H. Lo.). Wird von heißer Salzsäure und heißen Laugen in Oxalsäure und Hydroxylamin gespalten (H. Lo.). Benzoylchlorid und Kalilauge liefern Dibenzhydroxamsäure (W. Lo., SCHÄFER, *B.* 27, 1114). Beim Schütteln mit Ferri-chloridlösung entsteht eine intensiv blutrote Färbung (HANTZSCH, DESCH, *A.* 323, 25).

Die Salze sind schwer löslich oder unlöslich in Wasser und explodieren bei 130–180°, zum Teil sehr heftig. —  $NH_4C_2H_3O_4N_2$ . Krystalle (H., U.). —  $NH_3O + C_2H_4O_4N_2$  (H. Lo.). —  $NaC_2H_3O_4N_2$  (H. Lo.). —  $KC_2H_3O_4N_2$  (H. Lo.). —  $Ag_2C_2H_3O_4N_2$ . Gibt mit Methyljodid die Verbindung  $C_2O_4N_2(CH_3)_4$  (H. Lo.; W. Lo., SCH.). —  $CaC_2H_3O_4N_2$  (H. Lo.). —  $BaC_2H_3O_4N_2 + Ba(C_2H_3O_4N_2)_2$  (H. Lo.). —  $ZnC_2H_3O_4N_2$  (H. Lo.). —  $HO \cdot FeC_2H_3O_4N_2$ . *B.* Man löst die freie Säure in möglichst wenig verdünnter Natronlauge, säuert mit Essigsäure an und versetzt mit Ferriacetatlösung (HANTZSCH, DESCH, *A.* 323, 24). Tiefvioletter Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in überschüssiger Eisenchloridlösung und in Alkalien.

b) **Oxaldihydroxamsäure** von W. Lossen und Behrend. *B.* In freiem Zustand nicht bekannt. Das Bariumsalz entsteht beim Schütteln einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylaminhydrochlorid in 1 Mol.-Gew. gesättigtem Barytwasser mit 1 Mol.-Gew. Oxalester (W. LOSSEN, BEHREND, *B.* 27, 1105). — Beim Zersetzen der Salze mit Mineralsäuren entsteht Oxalsäure. —  $Cu_2C_2H_3O_4N_2 + H_2O$ . Explodiert bei 50°. —  $Ag_2C_2H_3O_4N_2$ . Explodiert bei 50°. —  $CaC_2H_3O_4N_2 + 4H_2O$ . Explodiert bei 50°. —  $Ba(C_2H_3O_4N_2)_2$ . Sehr explosiv.

c) **Oxaldihydroxamsäure** von Paolini. *B.* Durch Einw. von Benzolsulphhydroxamsäure (PILOTYSCHER Säure) auf Glyoxal (PAOLINI, *G.* 37 II, 89). — Weiße hygroskopische Blättchen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei 82–83°; zersetzt sich bei 90°; bei schnellerem Erhitzen auf dem Platinblech tritt Explosion ein. Sehr leicht löslich in Wasser. — Die wäbr., sauer reagierende Lösung färbt sich mit  $FeCl_3$  kirschrot, fällt nicht Calcium-, Barium-, Zink- und Silbersalze (Unterschied von den Isomeren). Liefert bei kurzem Erhitzen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade Hydroxylamin und Oxalsäure. —  $Cu_2C_2O_4N_2 + 3H_2O$ . Voluminöser Niederschlag; wird im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei. Etwas löslich in Wasser und Essigsäure, leicht löslich in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure.

**Oxaldihydroxamsäure-diäthyläther**  $C_6H_{12}O_4N_2 = [-CO \cdot NH \cdot O \cdot C_2H_5]_2$ . *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Oxalester auf 2 Mol.-Gew. O-Äthyl-hydroxylamin (W. LOSSEN,

**Oxalsäure-nitril-amidoximacetat, O-Acetyl-cyanformamidoxim**  $C_4H_5O_2N_3 = NC(CNH_2):N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  bezw.  $NC \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von Isenitrosomalaldehydamidoxim mit Essigsäureanhydrid (WIELAND, GMELIN, *A.* 367, 91). — Farblose Spieße (aus Wasser). Sintert bei 125°, schmilzt bei 137° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther, ziemlich leicht in kaltem Wasser. Gibt beim Erwärmen mit Barytwasser eine bordeauxrote Färbung.

**Äthandiamidoxim, Oxalendiamidoxim, Oxalsäurediamidoxim**  $C_2H_6O_4N_4 = H_2N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$  bzw.  $(HN:)(HO \cdot NH)C \cdot C(NH \cdot OH)(:NH)$ . B. Man löst 1 Mol.-Gew. Hydroxylaminhydrochlorid in Wasser, fügt 1 Mol.-Gew. Kalilauge hinzu und leitet in die eiskalte Lösung Dicyan ein; man filtriert von sich ausscheidenden Krystallen ab und behandelt das Filtrat von neuem mit Dicyan, bis ein amorpher Niederschlag auftritt (E. FISCHER, B. 22, 1931). Beim Eintragen von 2 Tln. „Cyananilin“  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$  in eine Lösung von 1 Tl. Hydroxylaminhydrochlorid in 10 Tln. siedendem, 90%igem Alkohol, neben etwas Oxalsäure-monophenyldiamidoxim (TIEMANN, B. 22, 1936; ZINK-EISEN, B. 22, 2946). Entsteht auf analoge Weise, wenn die Lösungen von 26 g Hydroxylaminhydrochlorid und 50 g „Cyan-p-toluidin“ oder 50 g „Cyanbenzylamin“ in 90 g Alkohol zum Sieden erhitzt werden (VORLÄNDER, B. 24, 810). Beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen von 1 Mol.-Gew. Rubenwasserstoff (S. 565) und 2 Mol.-Gew. Hydroxylaminhydrochlorid mit 1 Mol.-Gew. Sodalösung (EPHRAIM, B. 22, 2306). Aus Dibromfuroxan  $\begin{array}{c} BrC - CBr \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \cdot O \cdot N \end{array} > O$

und 8%igem alkoholischem Ammoniak im Einschlußrohr bei 60–100° (WIELAND, B. 42, 4195). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter geringer Gasentwicklung bei 196° (unkorr.) (Zi.), 198° (Eph.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin (E., F.; Zi.). — Löslich in Alkalien und in Säuren (E. F.). Liefert mit Kupfersulfat einen grasgrünen Niederschlag (Zi.), mit Fehlingscher Lösung einen rotbraunen (E. F.). Mit Ferrichlorid tritt Rotfärbung auf (Tie.). Verbindet sich direkt mit gekühlter starker Salpetersäure (HOLLEMAN, R. 13, 82). Wird von Ferricyankalium in alkalischer Lösung zu Kohlendioxyd, Ammoniak und Stickstoff oxydiert (Hol.). Entfärbt in wäßr. Suspension rasch Brom (Hol.). Wird von Natriumnitrit und Schwefelsäure in Oxamid übergeführt (Hol.). Bei längerem Erwärmen mit Salzsäure entsteht zunächst Oxalsäuremonoamidoxim, dann Oxalsäure, Hydroxylamin, Ammoniak (Hol.). Mit Äthyljodid und Natriumäthylat entsteht ein Diäthyläther (Zi.). Beim Kochen mit einem großen Überschuß von Acetaldehyd bildet sich die Verbindung  $\left[ CH_3 \cdot CH < \begin{array}{c} HN \\ O \cdot N \end{array} > C - \right]_2$  (Syst. No. 4707) (VORLÄNDER, B. 24, 814). Beim Kochen mit überschüssigem Chloral entsteht eine Verbindung  $C_2H_6O_4N_4Cl_3$  (s. u.) (V.). Chlorameisensäureester reagiert in der Wärme unter Bildung von Oxalsäure-bis-[amidoxim-O-carbonsäure-äthylester  $[(C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O \cdot N:)(H_2N)C - ]_2$  (Syst. No. 208) (Zi.). Oxalsäurediamidoxim, gelöst in Salzsäure, gibt mit der konz. Lösung von Kaliumcyanat die Verbindung  $[(H_2N \cdot CO \cdot NH)(HO \cdot N: C - )_2$  (Syst. No. 205) (Zi.). Liefert mit Eisessig zunächst ein Diacetylderivat (E. F.; Zi.), bei längerem Erwärmen jedoch die Verbindung  $\left[ CH_3 \cdot C < \begin{array}{c} N \\ O \cdot N \end{array} > C - \right]_2$  (Syst. No. 4707) (Zi.). Verhält sich ganz entsprechend gegen Benzoylchlorid (Zi.). Gibt beim Erwärmen mit Bernsteinsäureanhydrid auf 140° die Verbindung  $\left[ -C < \begin{array}{c} N \cdot O \\ N = \end{array} > C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H \right]_2$  (Syst. No. 4710) (Zi.). Färbt Metallbeizen an, z. B. Eisenoxydbeize braun (WERNER, B. 41, 1069).  $C_2H_6O_4N_4 + 2HNO_3$ . Tafeln. Verpufft bei 72°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (HOLLEMAN, R. 13, 82). —  $C_2H_6O_4N_4 + H_3PO_4$ . Nadeln. F: 70–80° (Zers.) (Hol.).

$Ni(C_2H_5O_2N_4)_2 + 2H_2O$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Oxalsäurediamidoxim und 1 Mol.-Gew. eines Nickelsalzes in wäßr. Lösung unter Zusatz geringer Mengen Ammoniak oder Pyridin (TSCHUGAEW, SURENJANZ, B. 40, 182). Orangerote Nadelchen. Wird bei 110° wasserfrei; verpufft bei 270°. In den meisten Lösungsmitteln unlöslich. —  $[Ni(C_2H_5O_2N_4)_3]Cl_2$ . B. Aus 3–4 Mol.-Gew. Oxalsäurediamidoxim und 1 Mol.-Gew.  $NiCl_2$  (TSCH., Su., B. 40, 183). Blauviolette Nadeln oder Prismen. Verpufft gegen 230°. Vorübergehend löslich in Wasser mit bläulicher Farbe unter darauffolgender Zersetzung und Abscheidung der Verbindung  $Ni(C_2H_5O_2N_4)_2 + 2H_2O$ . —  $[Ni(C_2H_5O_2N_4)_3](NO_3)_2$ . Prismen von bläulichvioletter Farbe (TSCH., Su.).

Verbindung  $C_2H_6O_4N_4Cl_3$ . B. Bei 1/2-stündigem Kochen von 1 Tl. Oxalsäurediamidoxim mit 7 Tln. Chloral (VORLÄNDER, B. 24, 815). — Blättchen (aus siedendem Eisessig). F: 196–197°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in den meisten anderen Solvenzien. — Sehr beständig gegen Säuren.

**Oxalsäurediamidoximdiäthyläther**  $C_6H_{14}O_4N_4 = (H_2N)(C_2H_5 \cdot O \cdot N: C \cdot C(:N \cdot O \cdot C_2H_5)(NH_2))$ . B. Bei 3-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediamidoxim, gelöst in Alkohol mit je 2 Mol.-Gew. Äthyljodid und Natriumäthylat (ZINK-EISEN, B. 22, 2950). — Feine Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 114–115° (Zi.). Destilliert unzersetzt (VORLÄNDER, B. 24, 814). Unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol (Zi.). Löst sich unverändert in heißer, konz. Schwefelsäure (V.).

**Oxalsäurediamidoxim-diacetat**  $C_6H_{10}O_4N_4 = (H_2N)(CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N: C \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH_2)$ . B. Beim Eintragen von Oxalsäurediamidoxim in siedendes Essigsäureanhydrid

(E. FISCHER, *B.* **22**, 1932; ZINKEISEN, *B.* **22**, 2949). — Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol). F: 184° (Zers.) (E. F.), 184–187° (Zl.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther, Chloroform und Ligroin (Zl.). — Wird von Säuren und Basen leicht zersetzt (Zl.).

**Oxal-dihydroximsäure-chlorid-amid, Chloroximinoäthenylamidoxim**  $C_2H_2O_2N_3Cl = HO:N:CCl:C(N:OH) \cdot NH_2$  bzw.  $HO:N:CCl:C(NH:OH):NH$ . *B.* Aus Trichloracetonitril, Hydroxylaminhydrochlorid und Sodalösung bei 65° (STEINKOFF, BOHRMANN, *B.* **40**, 1642). Krystalle (aus Äther + Ligroin). Zersetzt sich bei 109°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Benzol; unlöslich in Ligroin. — Reduziert alkalische Quecksilberchloridlösung erst beim Kochen. Ferrichlorid färbt dunkelrotbraun.

**Äthylätherisonitrobromessigsäureamid**  $C_4H_7O_3N_2Br = C_2H_5 \cdot O:NO:CBBr \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Äthylätherisonitroessigsäureamid mit Brom in wäbr. Lösung (RATZ, *M.* **26**, 1519). — Weißes Pulver. F: 87–88° (heftige Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Äther und Benzol. — Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Aufbewahren.

**Nitrooximinoessigsäureäthylester, „Essigesternitrolsäure“**  $C_4H_5O_5N_2 = O_2N \cdot C(N:OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Entsteht neben etwas Furoxandicarbonsäureäthylester (Syst. No. 4645) aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester oder Isonitrosoacetessigester (vgl. BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **33**, 478) und 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,15–1,2) (JOWITSCHITSCH, *B.* **28**, 1215, 2684; *B.* **39**, 785). Durch Einw. von  $N_2O_4$ - oder  $N_2O_3$ -Dämpfen auf Oximinoessigsäureäthylester (Syst. No. 279), neben Furoxandicarbonsäureäthylester; bei der Einw. von  $N_2O_3$  entsteht gleichzeitig eine geringe Menge Glyoxylsäureäthylester (?) (BOU., *W.*, *Bl.* [3] **31**, 679). — *Darst.* Man löst Acetessigester in Salpetersäure (D: 1,35), trägt langsam etwa die berechnete Menge Natriumnitrit ein, bis sich rote Dämpfe entwickeln und leitet dann durch Erwärmen auf 30° die Reaktion ein; ist die Temperatur auf 45° gestiegen, so gießt man kaltes Wasser ein, äthert aus und verdampft das getrocknete Extrakt (JOWITSCHITSCH, *B.* **35**, 152). — Prismen (aus Äther). F: 69° (Jow., *B.* **28**, 1215), 61° (Zers.) (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **31**, 679). Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin (Jow., *B.* **28**, 1216); leicht löslich in Eisessig (Jow., *B.* **35**, 154). — Wird schon durch Wasser zersetzt (Jow., *B.* **28**, 1216). Verwandelt sich beim Erwärmen auf 70–75°, wie auch bei längerem Stehen, in Furoxandicarbonsäureäthylester (Jow., *B.* **28**, 1217; vgl. WIELAND, SEMPER, GMELIN, *A.* **367**, 53). Spaltet sich beim Destillieren in  $HNO_3$  und Furoxandicarbonsäureäthylester (B., W.). Mit konzentrierter Salzsäure entsteht Chloroximinoessigester (Jow., *B.* **28**, 1217). Bei der Einw. von Chlor auf die wäßrige oder ätherische Lösung von Nitrooximinoessigester entstehen Chloroximinoessigester, Furoxandicarbonsäureäthylester und andere Produkte (Jow., *B.* **39**, 786). Mit Brom entsteht Bromoximinoessigester neben einem öligen Produkt (Jow., *B.* **39**, 785). — Ätzt die Haut; der Dampf greift die Augen heftig an (Jow.).

**Nitrooximinoessigsäureisobutylester**  $C_6H_{11}O_5N_2 = O_2N \cdot C(N:OH) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Einw. von  $N_2O_3$ -Dämpfen auf Oximinoessigsäureisobutylester, neben Furoxandicarbonsäureisobutylester und Glyoxylsäureisobutylester (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **31**, 681). — Liefert beim Erhitzen unter Abspaltung von  $HNO_3$  Furoxandicarbonsäureisobutylester.

**Nitrooximinoessigsäurenitril, Cyanmethylnitrolsäure**  $C_2H_3O_3N_3 = O_2N \cdot C(N:OH) \cdot CN$ . *B.* Aus Ammonium-aci-nitro-acetonitril in Wasser durch Natriumnitrit und Schwefelsäure unter Eiskühlung (STEINKOFF, *B.* **42**, 621). — Krystalldrusen. Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich in Benzol, kaum in Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Zersetzt sich beim Stehen. — Gibt in Äther mit  $NH_3$  ein rotes Ammoniumsalz, das sich unter Entwicklung von Ammoniak zersetzt, und mit Silbernitrat ein krystallinisches carminrotes Silbersalz liefert.

#### *Oxalsäure-Derivate des Hydrazins und der Stickstoffwasserstoffsäure.*

**Oxalsäure-monohydrazid, Oxalhydrazidsäure, Hydrazino-glyoxylsäure, „Hydrazino-oxalsäure“**  $C_2H_4O_3N_2 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch Hydrolyse der Benzalhydrazinoglyoxylsäure mit konz. Salzsäure; es wird durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser zerlegt (CURTIUS, DARAPSKY, MÜLLER, *B.* **40**, 1188). — Farblose

Krystalle (aus heißem Wasser). F: oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser; fast unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Die wäßr. Lösung reagiert stark sauer. Siedende Salzsäure spaltet rasch in Hydrazin und Oxalsäure. — Färbt sich mit FEHLINGScher Lösung smaragdgrün. —  $C_2H_4O_2N_2 + HCl$ . Krystalle. Sintert von 121° an, schmilzt bei 128–129° unter Zersetzung. Wird durch siedendes Wasser dissoziiert (C., D., M.). —  $AgC_2H_3O_3N_2$ . Weißer lichtbeständiger Niederschlag.

**Oxalsäure-amid-hydrazid, Oxamidsäurehydrazid, „Semioxamamid“**  $C_2H_5O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . — *Darst.* Man trägt 10 g fein gepulvertes Hydrazinsulfat in die Lösung von 9 g Kaliumhydroxyd in 100 g Wasser ein, fügt das gleiche Volumen Alkohol hinzu, filtriert vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab und erwärmt mit 9 g Oxamäthan so lange bis dieses völlig in Lösung gegangen ist, auf dem Wasserbad; die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle werden aus Wasser umkrystallisiert (KERP, UNGER, B. 30, 586). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 220–221° (Zers.) (K., U.). Löslich in 400 Tln. Wasser von 19°, leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (K., U.). Leicht löslich in Säuren und Alkalien (K., U.). — Liefert, 2 Stunden im Einschlußrohr auf 145° erhitzt, eine Verbindung  $(C_2H_2O_2N_2)_x$  (s. u.) (K., U.). Reduziert schon in der Kälte Silbernitrat, wobei ein Metallspiegel entsteht (K., U.). Verbindet sich leicht mit Aldehyden und manchen Ketonen unter Abspaltung von Wasser zu Semioxamazonen (meist voluminöse, in Wasser schwer lösliche, hochschmelzende Massen), welche durch Erwärmen mit Säuren leicht wieder die Komponenten zerlegt werden (K., U.). Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren quantitativ in Hydrazin, Ammoniak und Oxalsäure (MASELLI, G. 35 I, 270). Liefert mit Kaliumcyanat eine Verbindung  $H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (Syst. No. 209) (K., U., B. 30, 588). — *Quantitative Bestimmung.* Man kocht Semioxamamid  $\frac{1}{4}$  Stunde mit verdünnter Schwefelsäure, macht alkalisch und destilliert das gebildete Ammoniak in titrierte Säure (M., G. 35 I, 272).

$C_2H_5O_2N_3 + HCl$ . Nadeln (aus Wasser + Alkohol) (K., U.). —  $2C_2H_5O_2N_3 + H_2SO_4$ . Nadeln (aus Wasser + Alkohol) (K., U.). —  $Cu_2(C_2H_4O_2N_2)_2 + H_2O$ . Grünes Pulver (K., U.). —  $ClCuC_2H_4O_2N_3 + HCl$ . Große, tiefblau gefärbte Krystalle (K., U.).

Verbindung  $(C_2H_2O_2N_2)_x$  [vielleicht identisch mit Hydrazioxalyl  $(C_2H_2O_2N_2)_x$ , s. u.]. B. Unter Abspaltung von Ammoniak beim Erhitzen von Semioxamamid im geschlossenen Rohr auf 145° (K., U., B. 30, 588). — Unlöslich in indifferenten Mitteln. Löslich in Alkalien, wird aus den Lösungen durch Säuren gefällt. Löslich in überschüssiger verdünnter Salpetersäure. —  $AgC_2HO_3N_2$ . Weiß, ziemlich lichtbeständig.

**Oxalsäure-dihydrazid, Oxalhydrazid**  $C_2H_6O_2N_4 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Oxalsäureester und 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in wenig Alkohol (CURTIUS, SCHÖFER, SCHWAN, J. pr. [2] 51, 194). Aus Benzoylbrenztraubensäureester und Hydrazinhydrat in Alkohol, neben anderen Produkten (BÜLOW, B. 37, 2201). — Nadeln (aus Wasser). F: 235° (Bräunung) (Cu., SCHÖ., SCHW.), 241° (Zers.) (Bü.). Wird bei höherer Temperatur wieder fest (Bü.). Fast unlöslich in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (Cu., SCHÖ., SCHW.). Reduziert FEHLINGSche Lösung, sowie ammoniakalisches Silberoxyd (Cu., SCHÖ., SCHW.). — Sehr beständig gegen Säuren (Cu., SCHÖ., SCHW.). Beim Erhitzen des Hydrochlorids auf 150° entstehen Hydrazioxalyl (s. u.) und Ammoniumchlorid (CURTIUS, J. pr. [2] 52, 224). Einw. von salpetriger Säure: Cu., J. pr. [2] 52, 223; BURKHARDT, J. pr. [2] 58, 232. Bei 2-tägigem Kochen mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid entsteht Dimethylbisfurodiazol  $\left[CH_3 \cdot C \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown O \end{array} \begin{array}{c} \diagdown N \\ \diagup O \end{array} \cdot C \right]_2$  (Syst. No. 4707) (STOLLÉ, KIND, J. pr. [2] 70, 428). Liefert mit Acetessigester Bisacetessigester-oxalsäuredihydrazon  $[CH_3 \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) : N \cdot NH \cdot CO -]_2$  (BÜLOW, LOBECK, B. 40, 712). Bei der Kondensation mit Diacetbernsteinsäureester entsteht die Verbindung  $\left[ \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C = C(CH_3) \\ C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C = C(CH_3) \end{array} \right]_2 \cdot NH \cdot CO -$  (Syst. No. 3276) (BÜLOW, B. 38, 3916, 3917). Gibt mit Benzolazo-acetessigester in wäßr.-alkoholischer oder verdünnter essigsaurer Lösung  $[C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(N \cdot NH \cdot C_6H_5) : C(CH_3) : N \cdot NH \cdot CO -]_2$  (BÜLOW, LOBECK, B. 40, 3793). —  $C_2H_6O_2N_4 + 2HCl$ . Krystallinisches Pulver (Cu., SCHÖ., SCHW.).

Hydrazioxalyl  $(C_2H_2O_2N_2)_x$  [vgl. oben Verbindung  $(C_2H_2O_2N_2)_x$ ]. B. Aus freiem Oxalsäuredihydrazid und Natriumnitrit in essigsaurer Lösung oder durch Oxydation von Oxalsäuredihydrazid mit Quecksilberoxyd in wäßr. Suspension (CURTIUS, SCHÖFER, SCHWAN, J. pr. [2] 51, 195). Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) von 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit in die mit 1 Vol. Äther überschichtete konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Oxalsäuredihydrazid, neben Oxalsäure und Stickstoffwasserstoffsäure (CURTIUS, J. pr. [2] 52, 223; Cu., BURKHARDT, J. pr. [2] 58, 233). Beim Erhitzen von salzsaurem Oxalsäuredihydrazid auf 150° (CURTIUS, J. pr. [2] 52, 224). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Bisacetessigester-oxalsäuredihydrazon auf 185° (BÜLOW, LOBECK, B. 40, 713). — Weißes mikrokrySTALLINES Pulver. Unlöslich in den üblichen organischen Solvenzien (Cu.). Leicht

löslich in verdünnten Laugen und Ammoniak, wieder fällbar durch Kohlendioxyd oder Essigsäure (Bü., L.). — Liefert mit Salzsäure im Einschlußrohr bei 150° salzsaures Hydrazin (Cu.). Wird durch längeres Kochen mit überschüssiger 10%iger Natronlauge in Hydrazin und Oxalsäure gespalten, ebenso beim Kochen mit Natriumacetatlösung (Bü., L.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entstehen Hydrazinsulfat, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (Bü., L.). Wird durch heiße konz. Salpetersäure nicht angegriffen (Cu.).

**Oxalsäure-bis-[acetylhydrazid]**, **Diacetyl-oxalhydrazid**  $C_6H_{10}O_4N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei 1-stündigem Erhitzen von 10 g Oxalhydrazid mit 20 g Acetanhydrid am Rückflußkühler auf etwa 140° (STOLLÉ, KIND, *J. pr.* [2] 70, 426). — Beim Kochen von Bisacetessigester-oxalsäuredihydrazon mit Acetanhydrid (BÜLOW, LOBECK, *B.* 40, 718). — Blättchen mit  $2H_2O$  (aus stark verdünntem Alkohol). Wird bei 150° wasserfrei (St., K.). *F:* 273° (Zers.) (Bü., L.), 276° (St., K.). Löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aceton, kaum löslich oder unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin (Bü., L.; St., K.). Löslich in Ammoniak und Alkalien (St., K.). Reduziert erst bei längerem Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGSCHE Lösung (St., K.).

**Hexaacetyl-oxalhydrazid**  $C_{14}H_{18}O_8N_4 = [(CH_3 \cdot CO)_2N \cdot (CH_3 \cdot CO)N \cdot CO -]_2$ . *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 10 g Oxalhydrazid mit 50 g Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (STOLLÉ, KIND, *J. pr.* [2] 70, 427). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 156–158°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in Äther. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

**Oxalddimidsäure-dihydrazid**, „Carbohydrazimin“, „Cyanhydrazin“  $C_2H_8N_6 = (H_2N \cdot N : (H_2N)C \cdot C(NH_2) : N \cdot NH_2)$  bezw.  $(H_2N \cdot NH)(HN : C \cdot C : (NH)(NH \cdot NH_2))$ . *B.* Beim Einleiten von Dicyan in Hydrazinhydrat (ANGELI, *G.* 23 II, 103; CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] 50, 254; 52, 272). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Färbt sich bei 140° orange-gelb, ist aber bei 250° noch nicht geschmolzen (Cu., D.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (Cu., D.). — Reagiert lebhaft mit Aldehyden und Ketonen (A.; Cu., D.). Beim Kochen mit 4 Thn. Ameisensäure entsteht Ditrizol  $C_4H_4N_6$  (Syst. No. 4187) RINMAN, *B.* 30, 1194).

**Oxalsäure-dihydrazid-dioxim**  $C_2H_8O_2N_6 = (H_2N \cdot NH)(HO \cdot N : C \cdot C : (N \cdot OH)(NH \cdot NH_2))$ . Hydrazinsalz  $C_2H_8O_2N_6 + N_2H_4$ . *B.* Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Dibromfuroxan  $\begin{matrix} BrC & & CBr \\ | & & | \\ N & -O- & N \end{matrix} > O$  in Methylalkohol (WIELAND, *B.* 42, 4204). — Blättchen; läßt sich in kleinen Mengen aus Wasser von 80° umkrystallisieren; detoniert bei 108°. Ziemlich löslich in Wasser, sonst unlöslich. — Färbt sich an der Luft und am Licht gelb. Wird beim Erwärmen der salzsauren Lösung unter Bildung von Oxalsäure, Blausäure und Stickstoff zersetzt. Wird beim Erwärmen mit Alkalien zerlegt. Liefert mit salpetriger Säure die Verbindung  $\begin{matrix} N & -N(OH) & N(OH) & -N \\ | & & | & \\ N & : N : & C & -C : N : N \end{matrix}$  (Syst. No. 4187). Gibt mit Benzaldehyd in essigsaurer Lösung neben Benzalazin die Benzalverbindung des Oxalsäuredihydraziddioxims. Gibt mit  $FeCl_3$  eine dunkelblaue Färbung.

**Oxalsäurediazid**  $C_2O_2N_6 = \begin{matrix} N \\ | \\ N & & N \\ | & & | \\ N & -CO-CO- & N \end{matrix} < \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix}$ . *B.* Eine Lösung von salzsaurem Oxalhydrazid (S. 559) in möglichst wenig Wasser wird mit Äther überschichtet, durch Kältemischung gekühlt und langsam mit Natriumnitrit versetzt; als Nebenprodukt entsteht Hydrazioxalyl (S. 559) (CURTIUS, BURKHARDT, *J. pr.* [2] 58, 232). — Krystallinische Masse. *F:* 96–97°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird bei Behandlung mit Wasser verseift.

*Quecksilberverbindungen, die systematisch von Oxalsäure abgeleitet werden können.*

**Oxydimercuriessigsäure**, „Dimercuriessigsäure“  $C_2H_2O_3Hg_2 = (HO \cdot Hg)(Hg : C \cdot CO_2H)$ .

a) Alkalilösliche Form. *B.* Durch 2–3-stündiges Erhitzen von Natriumacetat mit Quecksilberoxyd und starker Kalilauge auf 110–120°, neben einem Polymerisationsprodukt dieser Säure (s. S. 561) (K. A. HOFMANN, *B.* 32, 875). — Leicht löslich in Laugen und Soda-lösung. —  $KC_2HO_3Hg_2 + C_2H_2O_3Hg_2 + 2H_2O$ . Gelbes Pulver. Liefert mit 2%iger Salzsäure das Chlorid  $(CH_3)_2CH \cdot CO_2H$  und mit verdünnter Salpetersäure das Nitrat  $(NO_3 \cdot Hg)(Hg : C \cdot CO_2H)$  [gelblichweiße Flocken].

b) Alkaliunlösliche (polymere?) Form. *B.* Neben der alkalilöslichen Form durch Erhitzen von Natriumacetat mit Quecksilberoxyd und konz. Alkalilauge auf 110–120° (K. A. HOFMANN, *B.* 32, 875). Durch Kochen von Vinylquecksilberjodid (Syst. No. 443) mit Quecksilberoxyd und Kalilauge (K. A. H., SAND, *B.* 33, 1348). Aus dem Nitrat der alkalilöslichen Form durch Behandeln mit Sodalösung oder 5%iger Kalilauge (K. A. H., *B.* 32, 876). — Bläulich-weißes Pulver. Unlöslich in Alkalien. Gibt mit Salpetersäure das Nitrat  $[C_2HO_2Hg_2 \cdot NO_3]_x$ , eine gelblich-weiße, krystallinische Masse, die beim Erhitzen versprüht und von Wasser verseift wird. Mit heißer, verdünnter Salzsäure sowie mit Cyankaliumlösung tritt klare Auflösung ein unter Zersetzung.

**Bis-[oxydimercuri]-äthan**  $C_2H_2O_2Hg_4 = HO \cdot Hg \cdot (Hg:)C:C(Hg) \cdot Hg \cdot OH$ . — Hydrosulfid  $C_2H_2S_2Hg_4 = HS \cdot Hg \cdot (Hg:)C:C(Hg) \cdot Hg \cdot SH$ . *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf das analoge Cyanid (s. u.) in salpetersaurer Lösung (K. A. HOFMANN, EICHWALD, *B.* 33, 1338). Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther. — Cyanid  $C_2N_2Hg_4 = NC \cdot Hg \cdot (Hg:)C:C(Hg) \cdot Hg \cdot CN$ . *B.* Durch längeres Kochen des Nitrats  $O_2N \cdot O \cdot Hg \cdot (O \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix}) C:C(\begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix}) \cdot Hg \cdot O \cdot NO_2$  (S. 563) mit Cyankaliumlösung im Überschuß (K. A. HOFMANN, EICHWALD, *B.* 33, 1337). — Intensiv gelb. Verpufft beim Erhitzen. Liefert mit heißer 10%iger Salzsäure das Chlorid  $(ClHg)_2CH \cdot CH(HgCl)_2$  (Bd. I, S. 762, Z. 9 v. o.) und mit siedender rauchender Salzsäure das Chlorid  $ClHg \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HgCl$  (s. Syst. No. 443). Mit wäbr. Kaliumpolysulfid entsteht die Verbindung  $C_2H_6SHg_4$  (s. u.), mit methylalkoholischem Ammoniumpolysulfid die Verbindung  $C_2H_4SHg_2$  (s. u.) (K. A. H., FEIGEL, *B.* 38, 3658).

Verbindung  $C_2H_6SHg_4 = (Hg:CH \cdot CH_2 \cdot Hg)_2S$  (?). *B.* Aus dem Cyanid  $NC \cdot Hg \cdot (Hg:)C:C(Hg) \cdot Hg \cdot CN$  (s. o.) und wäbr. Kaliumpolysulfid (K. A. HOFMANN, FEIGEL, *B.* 38, 3658). — Hellgelbes Pulver.

Verbindung  $C_2H_4SHg_2$ . *B.* Aus dem Cyanid  $NC \cdot Hg \cdot (Hg:)C:C(Hg) \cdot Hg \cdot CN$  (s. o.) bei Einw. von methylalkoholischem Ammoniumpolysulfid (K. A. H., *F.*, *B.* 38, 3659). — Gelb.

**Tris-[hydroxymercuri]-essigsäure**  $C_2H_4O_5Hg_3 = (HO \cdot Hg)_3C \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Tris-[chlormercuri]-essigsäure  $(ClHg)_3C \cdot CO_2H$  oder Bis-[chlormercuri]-monohydroxymercuri-essigsäure  $(ClHg)_2(HO \cdot Hg)C \cdot CO_2H$  durch Fällen der Lösung in kalter verdünnter Kalilauge mit Kohlendioxyd (K. A. HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* 42, 4238). — Gelblichweißes Pulver. Verpufft schwach beim Erhitzen. Wird durch Salzsäure oder Cyankaliumlösung sofort gespalten.

**Anhydro-tris-[hydroxymercuri]-essigsäure**, „Trimercuriessigsäure“  $C_2H_2O_4Hg_3 = HO \cdot Hg \cdot (O \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix}) C \cdot CO_2H$ .

a) Alkalilösliche Form. *B.* Das Alkalisalz entsteht beim Behandeln der Verbindung  $O_2N \cdot O \cdot Hg \cdot (Hg:)C \cdot CHO$  (Syst. No. 279) oder der Verbindung  $O_2N \cdot O \cdot Hg \cdot (O \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix}) C \cdot CHO$  (Syst. No. 279) mit verdünnter Alkalilauge, in der Wärme neben anderen Produkten (K. A. HOFMANN, *B.* 31, 2216, 2786). In kleiner Menge (neben der alkalilöslichen Form und dem Mercarbid  $HO \cdot Hg \cdot (O \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix}) C:C(\begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix}) \cdot Hg \cdot OH$  bei Einw. von Quecksilberoxyd und Alkali auf Alkohol (K. A. H., *B.* 33, 1332). Bildet sich neben anderen Stoffen aus der alkalilöslichen Form durch mehrstündiges Erwärmen mit Natriumäthylat in Alkohol (K. A. H., *B.* 33, 1332). — Die alkalische Lösung wird durch Kohlendioxyd, Salzsäure oder Salpetersäure gefällt (K. A. H., *B.* 31, 2217).

b) Alkaliunlösliche (polymere?) Form. *B.* Man erhält 100 g gelbes Quecksilberoxyd und 20 g Ätzkali in 200 g 24%igem Alkohol 36 Stunden in gelindem Sieden, wäscht dann den graugelben Rückstand mit Wasser und mit verdünnter Alkalilauge aus, extrahiert ihn bei Zimmertemperatur mit 30%iger Salpetersäure und versetzt die salpetersaure Lösung mit viel Wasser; es fällt das salpetersaure Salz der alkalilöslichen Trimercuriessigsäure aus (K. A. HOFMANN, *B.* 33, 1330, 1331). — Löslich in kalter 30%iger Salpetersäure, unlöslich in verdünnter Kalilauge. — Wird beim mehrstündigen Erwärmen mit Natriumäthylat in Alkohol teils in die alkalilösliche Form verwandelt, teils in Oxalsäure und das Mercarbid  $HO \cdot Hg \cdot (O \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix}) C:C(\begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix}) \cdot Hg \cdot OH$  (S. 562) gespalten. Dieses Mercarbid entsteht auch beim Erhitzen der Trimercuriessigsäuren mit Alkalilauge und Quecksilberoxyd.

Verbindung  $C_2O_3Hg_3 = \begin{smallmatrix} O & \text{Hg} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & C - Hg \\ & \diagdown \quad \diagup \\ CO & O \end{smallmatrix}$ . *B.* Das Diacetat  $(CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Hg)_3C - Hg$  entsteht beim Erhitzen von trockenem Mercuriacetat mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasser-

bade; man zerlegt das Diacetat durch Natronlauge (SAND, SINGER, *B.* 36, 3707). — Weißes Pulver. Enthält  $2\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. Explodiert heftig bei  $200^\circ$ . Löslich in 20%iger Salzsäure und in Cyankaliumlösung ohne Zersetzung. — Liefert mit Natriumamalgam Essigsäure.

Salze, die von den Verbindungen  $(HO \cdot Hg)_3C \cdot CO_2H$ ,  $HO \cdot Hg \cdot \left( O \begin{smallmatrix} Hg \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \right) C \cdot CO_2H$  und  $O \begin{smallmatrix} Hg \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} Hg \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} CO \cdot O$  abgeleitet werden können:

Dichlorid  $C_2H_2O_3Cl_2Hg_3 = (ClHg)_2(HO \cdot Hg)C \cdot CO_2H$  (Bis-[chlormercuri]-monohydroxymercuri-essigsäure). *B.* Man leitet mit viel Wasserstoff verdünntes Chloracetylen in eine kalte gesättigte, Natriumacetat enthaltende, Lösung von Mercurichlorid (K. A. HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* 42, 4237). — Verhält sich wie Trischlormercuri-essigsäure (s. u.).

Trichlorid  $C_2HO_3Cl_3Hg_3 = (ClHg)_3C \cdot CO_2H$  (Tris-[chlormercuri]-essigsäure). *B.* Man leitet mit viel Wasserstoff verdünntes Chloracetylen durch eine kalte gesättigte Lösung von  $HgCl_2$  (K. A. HOFMANN, KIRMREUTHER, *B.* 42, 4237). Durch Zusatz von Salzsäure zu den Alkalisalzen der alkalilöslichen Trimercuriessigsäure (S. 561) (K. A. H., *B.* 31, 2217). — Schweres krystallines Pulver. Bläht sich beim Erhitzen auf und hinterläßt eine sehr voluminöse Kohle, während Kalomel sublimiert (K. A. H., *Kl.*). — Verdünnte heiße Salzsäure löst unter Spaltung in  $HgCl_2$  und Essigsäure (K. A. H., *Kl.*). Kalte verdünnte Kalilauge löst klar; beim Erwärmen fällt alkaliumlösliche Trimercuriessigsäure aus (K. A. H., *Kl.*). Cyankalium wirkt zersetzend unter Bildung von Mercuricyanid (K. A. H., *Kl.*). Verliert leicht Kohlendioxyd (K., A. H.).

Jodid  $C_2HO_3IHg_3 = IHg \cdot \left( O \begin{smallmatrix} Hg \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \right) C \cdot CO_2H$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Erhitzen von essigsaurem Natrium mit  $HgI_2$  und konz. Alkalilauge auf  $110^\circ$ ; es wird durch 3%ige Salpetersäure zerlegt (K. A. HOFMANN, *B.* 32, 878). — Glänzende, grünstichig-weiße Blättchen. Löslich in heißer Kaliumjodidlösung mit gelber Farbe und stark alkalischer Reaktion. — Wird von heißer verdünnter Salzsäure teilweise, von KCN völlig unter Auflösung zersetzt. Beim Erwärmen mit verdünnter  $AgNO_3$ -Lösung entsteht das alkaliumlösliche Nitrat  $O_2N \cdot O \cdot Hg \cdot (HO \cdot Hg)_2C \cdot CO_2H$  (s. u.). Bildet ein Natriumsalz  $NaC_2O_3IHg_3$  (glänzende gelbe Blätter).

Alkalilösliches Nitrat  $C_2H_2O_7NHg_3 = O_2N \cdot O \cdot Hg \cdot (HO \cdot Hg)_2C \cdot CO_2H$ . *B.* Aus den Alkalisalzen der alkalilöslichen Trimercuriessigsäure durch Füllen mit Salpetersäure (K. A. H., *B.* 31, 2216, 2786; 33, 1332). — Weißer, in Wasser kaum löslicher Niederschlag. Gibt beim Trocknen 1 Mol. Wasser ab. Verpufft schwach beim Erhitzen. Löst sich in kalter verdünnter Kalilauge (K. A. H., *B.* 33, 1332).

Alkaliumlösliches Nitrat  $C_2H_2O_7NHg_3 = O_2N \cdot O \cdot Hg \cdot (HO \cdot Hg)_2C \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen des Jodides  $IHg \cdot (OHg)_2C \cdot CO_2H$  mit verdünnter Silbernitratlösung (K. A. H., *B.* 32, 879). Beim Verdünnen der salpetersauren Lösung der freien Säure mit Wasser (K. A. H., *B.* 33, 1331). — Gelbliches Krystallpulver. Versprüht beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser, löslich in 30%iger Salpetersäure, aus dieser Lösung durch Wasser fällbar. Wird von Kalilauge gelb gefärbt. Salzsäure und Lösungen von Kaliumjodid und -cyanid lösen unter Zersetzung.

Nitrat-Acetat  $C_4H_3O_7NHg_3 = O_2N \cdot O \cdot Hg \cdot (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Hg)C \begin{smallmatrix} Hg \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} CO \cdot O$ . *B.* Aus dem Diacetat und Salpetersäure (SAND, SINGER, *B.* 36, 3708). — Weiß. Unlöslich in organischen Solvenzien. Nicht explosiv.

Diacetat  $C_4H_4O_8Hg_3 = (CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Hg)_2C \begin{smallmatrix} Hg \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} CO \cdot O$ . *B.* Beim Erhitzen von Mercuriacetat mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SAND, SINGER, *B.* 36, 3707). — Farblos. Unlöslich in organischen Solvenzien. Nicht explosiv.

Dianhydro-hexakis-[hydroxymercuri]-äthan, Äthanmercarbid  $C_2H_2O_4Hg_6 = HO \cdot Hg \cdot \left( O \begin{smallmatrix} Hg \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \right) C \cdot C \left( \begin{smallmatrix} Hg \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} O \right) \cdot Hg \cdot OH$ . *B.* Durch Einw. von gelbem Quecksilberoxyd auf Äthylalkohol, Propylalkohol, Allylalkohol, Amylalkohol, Acetaldehyd, Rohrzucker, Stärke oder Cellulose in alkalischer Lösung (K. A. HOFMANN, *B.* 33, 1329; vgl. *B.* 31, 1904). Durch Einw. von wäßr. oder alkoholischen Alkalien allein, von Quecksilberoxyd und Alkali, sowie von Permanganat und Alkali auf die Salze der alkaliumlöslichen Trimercuriessigsäure (K. A. H., *B.* 33, 1332). Bei der Einw. von Natronlauge auf die Salze der alkalilöslichen Trimercuriessigsäure (K. A. H., *B.* 31, 2217; vgl. *B.* 33, 1332). — *Darst.* 100 g gelbes Quecksilberoxyd und 20 g Ätzkali werden mit 200 g 94%igem Alkohol am Rückflußkühler 36 Stun-

den lang in beginnendem Sieden erhalten. Dann wird der feste Rückstand erst mit Wasser und verdünnter Alkalilauge gewaschen, darauf mit 20%iger warmer Salpetersäure ausgezogen, wobei das Nitrat  $O_2N \cdot O \cdot Hg \cdot (O \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix}) C \cdot C \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix} O \cdot Hg \cdot O \cdot NO_2$  zurückbleibt. Ist dieses noch bräunlich gefärbt, so extrahiert man nochmals mit warmer 10%iger Natronlauge und darauf mit 20%iger Salpetersäure. Das Nitrat wird durch Kochen mit reiner Natriumhydroxydlösung in die freie Base übergeführt (K. A. H., B. 33, 1330).

Citronengelbes, am Licht grau werdendes Pulver. — Zeigt basischen Charakter. Wird von heißer Chlorkaliumlösung, sowie von 10%iger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in das Chlorid  $[ClHg \cdot (OHg_2)C-]_2$  übergeführt, bei längerem Erhitzen in  $C_2(HgCl)_6$  (K. A. H., B. 33, 1335). Beim Erwärmen mit Äthyljodid entsteht  $C_2(HgI)_6$  (K. A. H., B. 33, 1335). Kann, getrocknet, schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Reiben zwischen Papier explodieren (K. A. H., FEIGEL, B. 38, 3654). Beim Erhitzen auf 200° bildet sich eine orangerote Verbindung (ein Anhydrid?), bei 230° tritt eine heftige, brisante Explosion ein (K. A. H., B. 31, 1906). Sehr beständig gegen starke Säuren und Alkalien; sowie gegen die meisten Oxydations- und Reduktionsmittel; wird aber bei längerem Erwärmen mit Bromwasser zu Mercuribromid gelöst (K. A. H., B. 31, 1905). Gibt mit kochendem 30%igem Hydrazinhydrat langsam Quecksilber, Äthan und Stickstoff (K. A. H., B. 31, 1905; 33, 1337). Gibt mit Chlorschwefel in Benzol die Verbindung  $C_2Cl_4S_2Hg_4$ ; mit Ammoniumpolysulfid in Methylalkohol die Verbindung  $C_2H_2O_2S_2Hg_6$  (K. A. H., FEIGEL, B. 38, 3655, 3658). Natriumdisulfid erzeugt eine hellgelbe, am Licht grau werdende Substanz, wahrscheinlich das Natriumsalz eines  $SO_2$ -Additionsproduktes (K. A. H., B. 33, 1336). Mit Cyankaliumlösung entsteht bei längerem Kochen die Verbindung  $NC \cdot Hg \cdot (Hg)C \cdot C(Hg) \cdot Hg \cdot CN$  (S. 561) (K. A. H., EICHWALD, B. 33, 1337).

Salze der Typen  $Ac \cdot Hg \cdot (O \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix}) C \cdot C \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix} O \cdot Hg \cdot Ac$  und  $(Ac \cdot Hg)_3C \cdot C(Hg \cdot Ac)_3$ :

Chlorid  $C_2O_2Cl_2Hg_6 = ClHg \cdot (OHg_2)C \cdot C(Hg_2O) \cdot HgCl$ . B. Aus der Base  $[HO \cdot Hg \cdot (OHg_2)C-]_2$  mit heißer Chlorkaliumlösung oder mit 10%iger Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (K. A. H., B. 33, 1335). — Geht beim 6-stündigen Digerieren mit Ammoniumchlorid und Ammoniakwasser bei 40° in die Verbindung  $C_2O_2Cl_2Hg_6 + 2NH_3$  über (K. A. H., B. 33, 1336).

Chlorid  $C_2Cl_6Hg_6 = (ClHg)_3C \cdot C(HgCl)_3$ . B. Aus der Base  $[HO \cdot Hg \cdot (OHg_2)C-]_2$  bei längerem Erhitzen mit starker Salzsäure (K. A. H., B. 33, 1335). — Weiß. Kaum löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure; zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung eines weißen Sublimats (K. A. H., B. 31, 1907). Gibt mit wäbr. Kaliumpolysulfid die Verbindung  $C_2H_2Cl_4SHg_4$  (s. u.) (K. A. H., FEIGEL, B. 38, 3656).

Jodid  $C_2I_4Hg_6 = (IHg)_3C \cdot C(HgI)_3$ . B. Durch Erwärmen der Base  $[HO \cdot Hg \cdot (OHg_2)C-]_2$  mit Äthyljodid und Äther auf 90° (K. A. H., B. 33, 1335). — Rotstichig gelbe, krystallinische Masse.

Perchlorat  $C_2O_{10}Cl_2Hg_6 = O_3Cl \cdot O \cdot Hg \cdot (OHg_2)C \cdot C \cdot (Hg_2O) \cdot Hg \cdot O \cdot ClO_3$ . Weißes Pulver; verpufft beim Erhitzen oder Reiben (K. A. H., B. 33, 1336).

Sulfat  $C_2H_2O_{12}S_2Hg_6 = HO_3S \cdot O \cdot Hg \cdot (HO \cdot Hg)_2C \cdot C(Hg \cdot OH)_2 \cdot Hg \cdot O \cdot SO_3H$ . Weißes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser (K. A. H., B. 31, 1907).

Nitrat  $C_2H_2O_{10}N_2Hg_6 = O_2N \cdot O \cdot Hg \cdot (HO \cdot Hg)_2C \cdot C(Hg \cdot OH)_2 \cdot Hg \cdot O \cdot NO_2$ . Gelblichweiß; krystallinisch; zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu explodieren; unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure (K. A. H., B. 31, 1907). Geht beim 30-stündigen Erwärmen mit Ammoniumnitratlösung auf 30° in die Verbindung  $C_2O_4Hg_6(NO_3)_4 + 2NH_3$  über (K. A. H., B. 33, 1336).

Verbindung  $C_2H_2O_2S_2Hg_6$ . B. Aus dem Mercarbid  $[HO \cdot Hg \cdot (OHg_2)C-]_2$  und konz. methylalkoholischem Ammoniumpolysulfid (K. A. HOFMANN, FEIGEL, B. 38, 3658). — Tief gelbes Pulver. Schwärzt sich beim Übergießen mit Wasser.

Verbindung  $C_2Cl_4S_2Hg_4$  (vielleicht  $(ClHg)_2C \begin{smallmatrix} S \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} C(HgCl)_2$ ). B. Aus dem Mercarbid  $[HO \cdot Hg \cdot (OHg_2)C-]_2$  bei mehrtägigem Schütteln mit einer 10%igen Lösung von Chlorschwefel in Benzol (K. A. HOFMANN, FEIGEL, B. 38, 3655). — Gelbe Kryställchen. Das Chlor wird durch wäbr. Silbernitrat abgespalten.

Verbindung  $C_2H_2Cl_2SHg_4$  (vielleicht  $ClHg \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{Hg} \cdot S \cdot Hg \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} CH \cdot HgCl$ ). B. Aus dem Chlorid  $(ClHg)_3C \cdot C(HgCl)_3$  durch Einw. von Kaliumpolysulfid (K. A. HOFMANN, FEIGEL, B. 38, 3656). — Gelbe Nadeln. Durch  $AgNO_3$ -Lösung wird Cl abgespalten.

#### Schwefelanaloga der Oxalsäure und ihre Derivate.

Monothiooxalsäurediäthylester  $C_6H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot S \cdot CO \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Man tröpfelt Äthylmercaptan bei 0° zu Oxalsäureäthylesterchlorid und erhitzt bis zur Entwicklung

von Chlorwasserstoff (MORLEY, SAINT, *Soc.* 43, 400). — Flüssigkeit von schwachem Knoblauchgeruch. Kp:  $217^\circ$  (korr.). D $^\circ$ : 1,1446. — Wird langsam von kaltem Wasser, schneller beim Erwärmen mit Alkalilauge zerlegt in Oxalsäure, Alkohol und Mercaptan. Mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali entstehen Mercaptan und äthyloxalsaures Kalium. Trocknes Ammoniak bewirkt Spaltung in Mercaptan und Oxamidsäureester.

**Monothiooxalsäuremonoamid, Thiooxamidsäure**  $C_2H_3O_2NS = H_2N \cdot CS \cdot CO_2H$ . B. Der Äthylester entsteht, wenn trockner Schwefelwasserstoff in Cyanameisensäureäthylester geleitet, die Flüssigkeit mit einigen Tropfen alkoholischen Ammoniaks versetzt und wieder mit  $H_2S$  gesättigt wird (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 133). Aus dem Ester läßt sich durch konz. Kalilauge das Kaliumsalz darstellen. Die freie Thiooxamidsäure ist nicht existenzfähig: beim Versetzen des Kaliumsalzes mit Säure wird sofort Schwefel gefällt. —  $KC_2H_3O_2NS$ . Gelbliche Nadeln, die sich an der Luft bräunen. Leicht löslich in Wasser, die Lösung zersetzt sich beim Verdunsten. Unlöslich in absolutem Alkohol. — Die übrigen Salze sind meist unlösliche Niederschläge.

**Monothiooxamidsäuremethylester**  $C_2H_4O_2NS = H_2N \cdot CS \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf Cyanameisensäuremethylester (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 200). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt bei  $86^\circ$  und zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther.

**Monothiooxamidsäureäthylester, Thiooxamäthan**  $C_4H_7O_2NS = H_2N \cdot CS \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Schwefelwasserstoff und Cyanameisensäureäthylester (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 133). Aus Oxamäthan  $H_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  in siedendem Toluol und Phosphorpentasulfid (REISSERT, *B.* 37, 3721). — Citronengelbe Prismen. F:  $63^\circ$  (W.). Leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol und Äther (W.). — Gibt beim Kochen mit Alkohol und Bleioxydhydrat Cyanameisensäureester (W.). Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird Schwefel abgeschieden (W.). Chlorameisensäureester erzeugt bei  $100^\circ$  Oxamäthan (W.). Alkoholische Lösungen von Ammoniak bezw. primären Aminen liefern Thiooxamid bezw. substituierte Thiooxamide (W.). Beim Zusammenreiben mit konz. Kalilauge geht thiooxamidsaures Kalium in Lösung (W.). Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf  $140-150^\circ$  Thioxanilid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  (R.).

**Monothiooxamidsäureisobutylester**  $C_6H_{11}O_2NS = H_2N \cdot CS \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus  $H_2S$  und Cyanameisensäureisobutylester (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 201). — Lange citronengelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F:  $58^\circ$ . Ziemlich löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

**Monothiooxalsäurediamid, Monothiooxamid**  $C_2H_4ON_2S = H_2N \cdot CS \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Thiooxamidsäureäthylester  $H_2N \cdot CS \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und alkoholischem Ammoniak (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 137). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, sehr wenig in kaltem. — Wird durch Ammoniak schon in der Kälte zersetzt.

**Monothiooxalsäure-amid-nitril, Thiooxamidsäurenitril, Cyanthioformamid, Flavanwasserstoff**  $C_2H_2N_2S = H_2N \cdot CS \cdot CN$ . B. Aus Schwefelwasserstoff und überschüssigem Dicyan (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [1] 95, 196). Man leitet  $H_2S$  und überschüssiges Dicyan in Alkohol und krystallisiert den gebildeten Niederschlag aus Chloroform um (VÖLCKEL, *A.* 38, 319; ANSCHÜTZ, *A.* 254, 263). — Gelbe Nadeln. F:  $87-90^\circ$  (Zers.) (A.). Löslich in Wasser (G.-L.). — Sehr unbeständig. Zerfällt mit verdünnter Kalilauge in Oxalat, Sulfid und Ammoniak, mit konzentrierter in Sulfid, Cyanid und Rhodanid (V.). Gibt mit Silberlösung sofort Silbersulfid und Dicyan (V.).

**Monothiooxal-monohydroxysäure, Isonitrosothioglykolsäure**  $C_2H_3O_2NS = HS \cdot C:(N \cdot OH) \cdot CO_2H$ . B. Das Bariumsalz entsteht, neben dem des Cyanamids, wenn man 1 Tl. der Verbindung  $HN:C \begin{array}{l} \diagup S \cdot C:N \cdot OH \\ \diagdown NH \cdot CO \end{array}$  (Syst. No. 4299) mit 6 Tln. krystallisiertem

Barythydrat und 40 Tln. Wasser 10–15 Minuten lang kocht, den hierbei entstehenden Niederschlag von basisch-isonitrosothioglykolsaurem Barium bei  $0^\circ$  in salzsäurehaltigem Wasser löst und die filtrierte Lösung mit  $NH_3$  nicht völlig neutralisiert (MALY, ANDREASCH, *B.* 13, 602; *M.* 1, 164). Die freie Säure entsteht aus dem Barium- oder Bleisalz durch Zerlegung mit Schwefelsäure. — Bildet undeutliche Krystalle. Äußerst leicht löslich in Äther. Verpufft beim Erhitzen. — Ist sehr unbeständig: zersetzt sich in wäßr. Lösung nach 24-stündigem Stehen völlig in Kohlendioxyd und Rhodanwasserstoff. Die analoge Zerlegung erleidet das Bariumsalz bei  $120-140^\circ$ . Wird von Jodwasserstoffsäure zu Glycin reduziert (ANDREASCH, *M.* 6, 831). Eisenchlorid erzeugt in einer Lösung der freien Säure eine blaue, in Lösungen der Salze eine dunkelvioletten Färbung (empfindliche Reaktion) (M., A.). —  $BaC_2HO_2NS + H_2O$ . Glänzende Schüppchen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, unlöslich in Alkohol (M., A.).

**Dithiooxalsäure**  $C_2H_2O_2S_2 = HS \cdot CO \cdot CO \cdot SH$  bzw.  $HO \cdot CS \cdot CS \cdot OH$ . *B.* Durch Verseifen des Oxalsäurediphenylesters in absolut-alkoholischer Lösung mit Natriumhydrosulfid (AUGER, BILLY, *C. r.* 136, 555). Der Diäthylester entsteht aus Äthylmercaptan und Oxalylchlorid in absolutem Äther unter Kühlung; man verseift durch alkoholisches Kaliumhydrosulfid (STAUDINGER, *B.* 41, 3565; JONES, TASKER, *Soc.* 95, 1906). — Nur in wäßr. Lösung erhalten. Die wäßr. Lösung ist sehr unbeständig und scheidet rasch gelbe schwefelhaltige Flocken ab; Lösung und Flocken geben mit Alkalien eine schön grünblaue, allmählich verblassende Lösung. Die Lösung des Kaliumsalzes gibt mit den meisten Metallsalzen charakteristisch gefärbte Lösungen bzw. Niederschläge; die mit Kobalt und Nickel entstehenden Färbungen sind äußerst intensiv und können zur Erkennung dieser Metalle nebeneinander dienen (J., T.). —  $Na_2C_2O_2S_2$ . Gelbe zerfließliche Würfel aus Wasser. Unlöslich in Alkohol (A., B.). —  $K_2C_2O_2S_2$ . Farblose Prismen aus Wasser. Wird beim Stehen braun. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe (J., T.). —  $K_2Ni(C_2O_2S_2)_2$ . Fast schwarze, schillernde, an Permanganat erinnernde Nadeln, bisweilen dunkelrote Oktaeder. In Wasser mit sehr intensiv fuchsinroter Farbe löslich (J., T.).

**Dithiooxalsäure-dimethylester**  $C_4H_4O_2S_2 = CH_3 \cdot S \cdot CO \cdot CO \cdot S \cdot CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von Methylmercaptan in Oxalylchlorid (JONES, TASKER, *Soc.* 95, 1906). — Hellgelbe Rhomben (aus Petroläther). F: 82,5–83,5°. Riecht widerwärtig. — Gibt mit Kalilauge Methylmercaptan und Kaliumoxalat.

**Dithiooxalsäure-diäthylester**  $C_6H_{10}O_2S_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot CO \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Oxalylchlorid und Äthylmercaptan (STAUDINGER, *B.* 41, 3565; JONES, TASKER, *Soc.* 95, 1905). — Gelbe Nadeln (aus Äther) von charakteristischem ekelregendem Geruch. F: 27–27,5°; Kp: 235° (J., T.); Kp<sub>767</sub>: 238–240° (St.).

**Dithiooxalsäure-dipropylester**  $C_8H_{14}O_2S_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Analog dem Äthylester (JONES, TASKER, *Soc.* 95, 1906). — Gelbe Flüssigkeit. Kp<sub>15</sub>: 158°.

**Dithiooxalsäure-diisomylester**  $C_{12}H_{22}O_2S_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot CO \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Analog dem Äthylester (JONES, TASKER, *Soc.* 95, 1906). — Gelbe Flüssigkeit. Kp<sub>10</sub>: 206°.

**Dithiooxalsäure-diamid, Dithiooxamid, Rubeanwasserstoff**  $C_2H_4N_2S_2 = H_2N \cdot CS \cdot CS \cdot NH_2$  bzw.  $(HN \cdot)(HS)C \cdot C(SH) \cdot (NH)$ . Zur Konstitution vgl.: WOLLNER, *J. pr.* [2] 29, 130; WALLACH, *A.* 262, 357. — *B.* Aus Dicyan und überschüssigem Schwefelwasserstoff in alkoh. Lösung (WÖHLER, *Ann. d. Physik* 24, 167; VÖLCKEL, *A.* 38, 314). Das Natriumsalz entsteht, wenn man trocknes Dicyan in die alkoholische von  $H_2S$  befreite Lösung von Natriumhydrosulfid einleitet (WOLLNER, *J. pr.* [2] 29, 129; EPHRAIM, *B.* 22, 2305). — *Darst.* Man versetzt eine konz. Kupfersulfatlösung mit Ammoniak bis zur Lösung des entstandenen Niederschlags, kühlt die Flüssigkeit ab und tropft unter stetem Umrühren konz. Cyankaliumlösung hinzu, bis Entfärbung eintritt. In die nötigenfalls filtrierte Lösung leitet man einen raschen Strom von Schwefelwasserstoff, wobei man gut abkühlt, sobald die Flüssigkeit sich zu färben beginnt. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert (FORMÁNEK, *B.* 22, 2655).

Orangerote Krystalle. Sublimiert bei gelindem Erhitzen unzersetzt (WÖHLER, *Ann. d. Physik* 3, 179). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (Wö.; Wo.). Löslich mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure; wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt (Wö.). In kalter Kalilauge unter Salzbildung löslich, die Lösungen werden durch Salzsäure gefällt (Wö.; Vö.). — Liefert beim Erwärmen mit Hydroxylaminhydrochlorid in sodaalkalischer Lösung Oxalsäurediamidoxim (EPHRAIM, *B.* 22, 2306). Wird von kochender konzentrierter Kalilauge unter Bildung von Sulfid, Cyanid und Rhodanid, von kochender verdünnter Lauge unter Bildung von Sulfid, Oxalat und Ammoniak gespalten (Vö.). Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entstehen Ammoniumchlorid, Oxalsäure und Schwefelwasserstoff (Vö.). Reagiert mit Silbernitratlösung, wobei Schwefelsilber und Dicyan entstehen (Wö.). Die wäßr. Lösung liefert mit Metallsalzen Niederschläge: Kupfersalze werden schwarzgrün, Mercurisalze weiß, Bleisalze orange gelb gefällt (Wö., *Ann. d. Physik* 3, 180, 181). Beim Erhitzen von Rubeanwasserstoff mit Methyljodid und Methylalkohol auf 150° entsteht neben wenig Oxamid und anderen Produkten Trimethylsulfoniumjodid (Wo.). Beim Erwärmen mit Methylamin in Alkohol entsteht Dimethyl-dithio-oxamid (WALLACH, *A.* 262, 360); analog reagieren Äthylamin, Amylamin und Benzylamin (WA.). Mit

Äthylendiamin entsteht die Verbindung

$$\begin{array}{c} CH_2 \cdot N = C \cdot C = N \cdot CH_2 \\ | \quad \quad | \\ CH_2 \cdot NH \quad \quad NH \cdot CH_2 \end{array} \quad (\text{Syst. No. 4014})$$

(FORSSSEL, *B.* 25, 2132). Beim Kochen mit Benzaldehyd entsteht Dibenzyldendithiooxamid  $C_6H_5 \cdot CH \cdot \begin{smallmatrix} S \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot C \cdot \begin{smallmatrix} S \\ \diagdown \quad \diagup \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 4630) (EPHRAIM, *B.* 24, 1027). Kondensation mit Aldehyden und sekundären Aminen: WALLACH, *C.* 1899 II, 1024.

Natriumsalz. *B.* Aus Rubeanwasserstoff, suspendiert in heißem Alkohol, mit der äquivalenten Menge alkoholischen Natriumäthylates (WALLACH, *B.* 13, 528). Krystalle. Erleidet beim Liegen an der Luft oder in wäbr. Lösung (WOLLNER, *J. pr.* [2] 29, 129) Zersetzung. Die alkoholische Lösung wird durch Äther gefällt. —  $PbC_2H_3N_2S_2$ . Orangegelber Niederschlag. Gibt mit kochendem Wasser Bleisulfid; wird von Kalilauge in Bleisulfid, Kaliumrhodanid und Kaliumcyanid zerlegt (WÖHLER, *Ann. d. Physik* 3, 180).

Hexathioorthoxalsäure-hexaäthylester, Hexakis-[äthylthio]-äthan  $C_{14}H_{30}S_6 = (C_2H_5 \cdot S)_3C \cdot C(S \cdot C_2H_5)_3$ . *B.* Aus Natriumäthylat, Mercaptan und Perchloräthan in Alkohol (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 213). — Übelriechendes Öl. Schwerer als Wasser. — Wird von rauchender Salpetersäure zu Äthylsulfonsäure oxydiert.

## 2. Propandisäure, Methandicarbonsäure, Malonsäure $C_3H_4O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

### Vorkommen, Bildung, Darstellung.

*V.* Findet sich in den Zuckerrüben und kommt als Calciumsalz in den Inkrustationen vor, die sich in den Apparaten zur Verdampfung des Rübensaftes absetzen (v. LIPPMANN, *B.* 14, 1183). — *B.* Aus Kohlensuboxyd  $C_3O_2$  und Wasser (DIELS, WOLF, *B.* 39, 696). Durch Verseifung von Malonitril mit konzentrierter Salzsäure (HENRY, *C. r.* 102, 1396). Beim Kochen von Cyanessigsäure (KOLBE, *A.* 131, 349) oder von Cyanessigsäureäthylester (H. MÜLLER, *A.* 131, 352) mit wäbriger Kalilauge. Bei der Oxydation von Allylen mit wäbr. Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur, neben anderen Produkten (BERTHELOT, *A. Spl.* 5, 97). Bei der Oxydation von Propylen mit wäbr. Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur, neben anderen Produkten (BERTHELOT, *A. Spl.* 5, 97; vgl. O. ZEIDLER, F. ZEIDLER, *A.* 197, 249, 255). Durch Erhitzen von  $\beta, \beta$ -Dichlor-acrylsäure-äthylester mit Silberoxyd auf  $125^\circ$  und nachfolgendes Verseifen des Reaktionsproduktes mit Ätzkalk (WALLACH, HUNÄUS, *A.* 193, 25). Beim Kochen von  $\alpha, \beta$ -Dibrom-acrylsäure (vgl. HILL, *B.* 12, 659) mit Barytwasser, neben Bromacetylen und  $CO_2$  (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1675; HILL, *Am.* 3, 115). Beim Kochen von Mucobromsäure  $OHC \cdot CBr : CBr \cdot CO_2H$  mit Barytwasser (JACKSON, HILL, *B.* 11, 289; HILL, *Am.* 3, 107). Bei der Oxydation von Äpfelsäure mit Kaliumdichromat in Wasser (DESSAIGNES, *A.* 107, 251). Durch Einw. von wäbr. Alkalien auf Acetontricarbonsäuretriäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (WILLSTÄTTER, *B.* 32, 1284). Aus 1.1.1.4.4.4-Hexabrom-butanon-(2) mit rauchender Salpetersäure (DEMOLE, *B.* 11, 1714). Bei der Oxydation von Quercit mit Kaliumpermanganat (KILIAN, SCHÄFER, *B.* 29, 1763). Bei der Oxydation von Abietinsäure in Form von Harzseifenlösung mit der sauren Lösung eines Oxydationsmittels, z. B. Übermangansäure (ENDEMANN, D. R. P. 183328; *C.* 1907 I, 1607). Man läßt auf Natriumacetanilid in der Kälte Kohlendioxyd einwirken, führt das hierbei entstehende phenyl-acetyl-carbamidsäure Natrium durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf  $130-140^\circ$  in malonanilsaures Natrium über und verseift dieses durch heiße konz. Kalilauge (SEIFERT, *B.* 18, 1358). Beim Kochen von Barbitursäure mit Kalilauge (BAEYER, *A.* 130, 143).

*Darst.* Man löst 100 g Chloressigsäure in 125 g  $33\frac{1}{3}\%$ iger Natronlauge unter Zusatz von 150 g Eis, neutralisiert, falls die Flüssigkeit noch sauer ist, genau mit Natronlauge und fügt eine  $40^\circ$  warme Lösung von 69 g Cyankalium in 130 g Wasser hinzu. Nach einer Stunde erwärmt man langsam auf  $100^\circ$ , hält 1 Stunde bei dieser Temperatur, läßt auf  $20^\circ$  erkalten, versetzt mit 125 g  $33\frac{1}{3}\%$ iger Natronlauge und erwärmt auf  $100^\circ$ , bis kein Ammoniak mehr entweicht. Man fügt dann eine warme, etwa  $25\%$ ige Calciumchloridlösung hinzu, solange noch eine Fällung entsteht. Das gefällte Calciummalonat wird nach 24-stündigem Stehen abgesaugt und mit sehr wenig kaltem Wasser gewaschen (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate. 8. Aufl. [Braunschweig 1908], S. 43). Zur Überführung in die freie Säure mischt man das Calciumsalz mit soviel Oxalsäure als nötig ist, um den durch Analyse ermittelten Calciumgehalt in Calciumoxalat überzuführen, kocht mit einer reichlichen Menge Wasser, filtriert und preßt den Niederschlag aus. Das Filtrat dampft man auf dem Wasserbade ein und entzieht dem Rückstande die Malonsäure durch Behandeln mit Äther (CONRAD, *A.* 204, 126). — Über weitere Verfahren zur Darstellung von Malonsäure mit Hilfe von Chloressigsäure und Kaliumcyanid vgl.: v. MILLER, *J. pr.* [2] 19, 326; GRIMAUUX, TSCHERNIAK, *Bl.* [2] 31, 338; BOURGOIN, *Bl.* [2] 33, 574; mit Hilfe von Chloressigsäure-äthylester und Kaliumcyanid vgl.: PETRIEW, *Ж.* 10, 64; mit Hilfe von Bromessigsäure-äthylester und Kaliumcyanid vgl.: FRANCHIMONT, *B.* 7, 216.

### Physikalische Eigenschaften.

Farblose, triklin-pinakoidale (HAUSHOFER, *J.* 1880, 781; *Z. Kr.* 4, 580) Krystalle. *F:*  $130,3^\circ$  (Zers.) (HESS, *Ann. d. Physik* [N. F.] 35, 419),  $132^\circ$  (HEINTZEL, *A.* 189, 132),  $135,6^\circ$

(SALZER *J. pr.* [2] 61, 166). Sublimiert teilweise unzersetzt beim Erhitzen unter einem Druck von 8–10 mm auf eine den Schmelzpunkt nicht völlig erreichende Temperatur (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 816).

100 ccm der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei 0° 61,1, bei 20° 73,5, bei 50° 92,6 und bei 65° 102,3 Tle. Malonsäure (LAMOURoux, *C. r.* 128, 999). 100 Tle. Wasser lösen bei 1° 108,4 Tle., bei 16,1° 138,11 Tle. (MICZYNSKI, *M.* 7, 258), bei 15° 139,37 Tle. Säure (BOURGOIN, *Bl.* [2] 33, 423). 100 Tle. der absolut-ätherischen Lösung enthalten bei 15° 8 Tle. Malonsäure (KLOBBE, *Ph. Ch.* 24, 626). Löslich in Alkohol (HEINTZEL, *A.* 139, 132). 100 Tle. einer Lösung in Pyridin enthalten bei 26° 14,6 g Malonsäure (HOLTY, *C.* 1906 I, 917). Kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 61, 287.

Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 207,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 206), 207,8 (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 195). Spezifische Wärme: HESS, *Ann. d. Physik* [N. F.] 35, 425). — Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 53, 601. — Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 331. — Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $1,71 \times 10^{-3}$  (BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 401),  $1,58 \times 10^{-3}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 282); bei 0°:  $1,36 \times 10^{-3}$  (KORTRIGHT, *Am.* 18, 369). Leitfähigkeit und Dissoziation bei Verdünnungen von  $n/2$  bis  $n/2048$  und Temperaturen zwischen 0° und 35°: WHITE, JONES, *Am.* 42, 530. Elektrolytische Dissoziationskonstante für die zweite Stufe  $k_2$ :  $1,0 \times 10^{-4}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 219);  $k_2$  bei 25°:  $2,0 \times 10^{-4}$  (durch Verteilung bestimmt),  $2,1 \times 10^{-4}$  (durch Leitfähigkeit bestimmt) (CHANDLER, *Am. Soc.* 30, 713). Leitfähigkeit in alkoholischer Lösung: GODLEWSKI, *C.* 1904 II, 1275. Leitfähigkeit von malonsauren Salzen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 107; WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 536; TOWER, *Am. Soc.* 24, 1020. Grad der Farbveränderung von Methylorangefärbung als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* 57, 159. Neutralisationswärme: MASSOL, *Ph. Ch.* 2, 853; *A. ch.* [7] 1, 184; vgl. GAL, WERNER, *Bl.* [2] 46, 803. Über Salzbildung mit organischen Basen vgl. ANSELMINO, *C.* 1904 I, 505.

#### Chemisches und biochemisches Verhalten.

Malonsäure zerfällt einige Grade oberhalb der Schmelztemperatur (bei etwa 140–150°) in Kohlendioxyd und Essigsäure (HEINTZEL, *A.* 139, 132; vgl. HJELT, *B.* 27, 1178). Dieser Zerfall tritt auch beim Schmelzen der Säure im Vakuum ein (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 816). Er erfolgt in gesättigter wäbr. Lösung von 68° an (LAMOURoux, *C. r.* 128, 998), in Eisessiglösung schon bei Wasserbadtemperatur und ist eine monomolekulare Reaktion (LINDNER, *M.* 28, 1041). Malonsäure zerfällt auch beim Erhitzen mit Glykol oder Glycerin in CO<sub>2</sub> und Essigsäure (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* 135, 1351). — Freie Malonsäure wird bei der Elektrolyse in konz. wäbr. Lösung kaum verändert; als gasförmige Produkte werden Sauerstoff und geringe Mengen Kohlenoxyd erhalten (BOURGOIN, *Bl.* [2] 33, 423). Auch bei der Elektrolyse von malonsauren Salzen in wäbr. Lösung entstehen hauptsächlich Wasserstoff und Sauerstoff, daneben werden geringe Mengen Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, sowie etwas Äthylen gebildet (PETERSEN, *C.* 1897 II, 519; *Ph. Ch.* 33, 699; vgl. v. MILLER, *J. pr.* [2] 19, 328; BOURGOIN, *Bl.* [2] 33, 418). — Malonsäure zerfällt beim Erhitzen auf hohe Temperatur bei Luftzutritt (unter Oxydation) in Kohlendioxyd und Wasser (OECHSNER DE CONINCK, *C.* 1903 II, 712). Entwickelt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure CO<sub>2</sub> (anfangs auch etwas Essigsäure) (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* 135, 1351). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,53) in der Kälte 2 Mol.-Gew. Kohlendioxyd (FRANCHIMONT, *R.* 3, 422). Wird von Kaliumpermanganat in saurer Lösung zu Kohlendioxyd und Ameisensäure oxydiert (DURAND, *C.* 1903 II, 968; vgl. auch PERDRIX, *Bl.* [3] 23, 656). — Gibt beim Kochen mit Quecksilberoxyd in alkalischer Lösung die Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>11</sub>Hg<sub>2</sub> (s. bei Mesoxalsäure, Syst. No. 292) (BIELMANN, WITT, *B.* 42, 1067). Bei der Einw. von Mercursulfatlösung entsteht je nach den Bedingungen die Verbindung C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub> (s. bei Mesoxalsäure, Syst. No. 292) oder die Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>11</sub>Hg<sub>2</sub> oder die Verbindung C<sub>18</sub>H<sub>3</sub>O<sub>10</sub>Hg<sub>2</sub> + 16H<sub>2</sub>O (s. bei Mesoxalsäure, Syst. No. 292) (BIELMANN, *B.* 35, 2581). — Malonsäure gibt mit Sulfurylchlorid in wasserfreiem Äther Chlormalonsäure (CONRAD, REINBACH, *B.* 35, 1814). Bei der Einw. von Brom in Chloroform entsteht Dibrommalonsäure (PETRIEW, *B.* 7, 401). Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 100° werden Tribromessigsäure, Bromoform, CO<sub>2</sub> und HBr erhalten (BOURGOIN, *Bl.* [2] 34, 216). Beim Erhitzen mit Jodsäure entstehen Dijodessigsäure und Trijodessigsäure (ANGELL, *B.* 26, 595). Jodierung in Gegenwart von Pyridin: ORTOLEVA, *R. A. L.* [5] 9 I; 214. Malonsäure liefert mit Thionylchlorid bei gelindem Erwärmen Malonsäuredichlorid (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 347; STAUDINGER, BERREA, *B.* 41, 4463), bei Anwesenheit von absolutem Äther Malonsäuremonochlorid (STAUDINGER, OTT, *B.* 41, 2211). Aus Malonsäure und Phosphorpentachlorid entstehen Malonsäuredichlorid und eine Verbindung C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl (S. 571) (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [2] 50, 631). Malonsäure reagiert mit Antimonpentachlorid in heißem Chloroform oder Tetrachlorkohlen-

stoff unter Entwicklung von Phosgen und Abscheidung eines braunen Öles, das zu hellbraunen, leicht zersetzlichen Nadeln der Zusammensetzung  $C_3H_4O_4 + SbCl_5$  (?) erstarrt (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* 35, 1120). — Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid unter stark vermindertem Druck wird Malonsäure der Hauptmenge nach in Essigsäure und Kohlendioxyd gespalten, daneben entsteht Kohlenoxyd in geringerer Menge (DIELS, MEYERHEIM, *B.* 40, 355; D., BLUMBERG, *B.* 41, 85).

Malonsaures Silber liefert mit Methyljodid neben Malonsäuredimethylester geringe Mengen Methylmalonsäuredimethylester (HERZIG, WENZEL, BATSOHA, *M.* 24, 115). Malonsäure liefert bei mehrtägigem Erhitzen mit Paraldehyd und Eisessig im Wasserbade unter einem Überdruck von 300 mm Quecksilber Crotonsäure (KOMNENOS, *A.* 218, 149), während bei Verwendung von viel Essigsäureanhydrid an Stelle von Eisessig nur wenig Crotonsäure und als Hauptprodukt Äthylendiaceat entstehen (K., *A.* 218, 147); in beiden Fällen bildet sich gleichzeitig das Anhydrid der  $\beta$ -Methyl-glutarsäure  $CH_3 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$  (K., *A.* 218, 150). Bei der Umsetzung von Malonsäure mit Chloral in Eisessig (GARZAROLI-THURNLACKH, *M.* 12, 557) oder besser in Pyridin (DÖBNER, SEGELITZ, *B.* 38, 2733) auf dem Wasserbade wird  $\gamma,\gamma,\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxy-buttersäure erhalten. Beim Erwärmen von Propionaldehyd mit Malonsäure und Eisessig auf 50° und dann oberhalb 80° unter einem Überdruck von 680 mm Quecksilber entstehen Propylenessigsäure  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  und  $\beta$ -Äthyliden-propionsäure  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (FITTIG, MACKENZIE, *A.* 283, 83; vgl. KOMNENOS, *A.* 218, 166; OTT, *B.* 24, 2602; VIEFHAUS, *B.* 26, 917); daneben entsteht  $\beta$ -Äthyl-glutarsäure (KOMNENOS, *A.* 218, 167). Malonsäure liefert beim Erwärmen mit Butyrylchloralhydrat und Pyridin auf dem Wasserbade  $\gamma,\gamma,\delta$ -Trimethyl- $\beta$ -oxy-capronsäure (RIEDEL, STRAUPE, *A.* 367, 44). Mit Isobutyraldehyd in Gegenwart eines Gemisches von Eisessig und Essigsäureanhydrid entstehen 2-Methylpenten-(3)-säure-(5) und 2-Methyl-penten-(2)-säure-(5), die leicht in das

Isocaprolacton  $\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$  übergeht (BRAUN, *M.* 17, 208). Beim Erwärmen von Isovaleraldehyd mit Malonsäure und einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid entsteht ein Reaktionsprodukt, das bei der Destillation ein Gemisch von 2-Methyl-hexen-(4)-säure-(6) und 2-Methyl-hexen-(3)-säure-(6) liefert (SCHRUYER, *Soc.* 63, 1331, 1334). Bei der Umsetzung von Malonsäure mit Isovaleraldehyd in Gegenwart von Ammoniak, primären oder sekundären Aminen (Äthylamin, Diäthylamin, Piperidin usw.) entstehen Isovaleryliden-malonsäure und Isovalerylidenbismalonsäure; von diesen liefert die erstere beim Erwärmen unter Abspaltung von Kohlendioxyd ein Gemisch von 2-Methyl-hexen-(3)-säure-(6) und 2-Methyl-hexen-(4)-säure-(6), die letztere  $\beta$ -Isobutyl-glutarsäure (KNOEVENAGEL, D. R. P. 156560; C. 1905 I, 56). Zu den gleichen Produkten gelangt man, wenn man an Stelle der Basen ihre Salze (Ammoniumchlorid, Piperidinhydrochlorid) verwendet (KN., D. R. P. 161171; C. 1905 II, 179). Erwärmt man Onanthol mit Malonsäure und Piperidin (oder Äthylamin oder Ammoniak) auf 100° und destilliert das Reaktionsprodukt im Vakuum, so erhält man unter Abspaltung von Kohlendioxyd die Nonen-(2)-säure-(1) (KN., D. R. P. 156560, C. 1905 I, 56). Malonsäure gibt mit Acrolein in ätherischer Lösung in Gegenwart von Pyridin ein Reaktionsprodukt, das beim Erhitzen im Wasserbade  $\beta$ -Vinyl-acrylsäure liefert (DÖBNER, *B.* 35, 1136). Liefert mit Crotonaldehyd und Pyridin bei Zimmertemperatur Sorbinsäure und sehr geringe Mengen Crotylidenmalonsäure  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2H)_2$  (RIEDEL, *A.* 361, 94; vgl. DÖBNER, *B.* 33, 2141). Gibt mit  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein und Pyridin auf dem Wasserbade  $\gamma,\epsilon$ -Dimethyl-sorbinsäure  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  und ein Lacton  $C_8H_{14}O_2$  (Syst. No. 2460) (DÖBNER, *B.* 35, 1144). Malonsäure liefert mit Citral in Benzol oder Essigester in Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin bei Zimmertemperatur Citrylidenmalonsäure (KNOEVENAGEL, D. R. P. 156560, C. 1905 I, 56); beim Erhitzen von Malonsäure mit Citral und Pyridin auf 100–120° (Badetemperatur) entstehen Citrylidenessigsäure und Citrylidenmalonsäure (VERLEY, *Bl.* [3] 21, 414). Beim Erwärmen von Malonsäure mit Benzaldehyd und Eisessig auf dem Wasserbade entsteht Benzalmalonsäure (CLAISEN, CRISMER, *A.* 218, 135). Malonsäure verbindet sich mit Benzaldehyd und seinen Analogen in Gegenwart von Ammoniak, Anilin, Piperidin usw. bei niedriger Temperatur zu Aryliden-malonsäuren, bei höherer Temperatur zu Zimtsäuren, so entstehen mit Benzaldehyd selbst Benzalmalonsäure und Zimtsäure (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 2596; D. R. P. 97735, 164296; C. 1898 II, 695; 1905 II, 1701). Aus Malonsäure und Zimtaldehyd wird in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 2617) oder in Gegenwart von Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur (DÖBNER, *B.* 35, 2137) Cinnamylidenmalonsäure erhalten, während in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbade Cinnamenylacrylsäure entsteht (D.). Malonsäure gibt mit Glyoxal und Pyridin auf dem Wasserbade Muconsäure (DÖBNER, *B.* 35, 1147). Gibt mit Aldol in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbade Sorbinsäure und eine Verbindung  $C_{12}H_{18}O_6$  (S. 571), in Gegenwart von Chinolin bei 107° eine Verbindung  $(C_{12}H_{18}O_4 + H_2O)_x$  (S. 572) (RIEDEL, *A.* 361, 90). Bei der Kondensation von Malonsäure mit Dimethylpropanolal  $HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$  mittels

alkoholischen Ammoniake entsteht das Lacton der 4.4-Dimethyl-penten-(2)-ol-(5)-säure-(1)  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{CO}$  und die Lactonsäure der 4.4-Dimethyl-2-methylsäure-pentandiol-

(3.5)-säure-(1)  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \text{CO}$  (SILBERSTEIN, *M.* 25, 13). Erwärmt man Malonsäure mit Salicylaldehyd in Eisessig (STUART, *Soc.* 49, 366) oder in Gegenwart von Anilin (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 2618; D. R. P. 97735; *C.* 1898 II, 695) auf dem Wasserbade, so erhält man Cumarincarbonsäure. Mit dem Anil des  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphthaldehyds oder mit äquimolekularen Mengen von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -naphthaldehyd und Anilin entsteht Naphthocumarincarbonsäure (KNOEVENAGEL, SCHRÖTER, *B.* 37, 4487). Malonsäure setzt sich mit Aceton in Eisessig nicht um (KOMNENOS, *A.* 218, 168). Beim Erwärmen von Malonsäure mit Aceton und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht neben einer Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_x$  (S. 571)  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-acrylsäure (MASSOT, *B.* 27, 1225), die auch aus Aceton, Malonsäure und malonsäurem Ammonium auf dem Wasserbade erhalten wird (KNOEVENAGEL, D. R. P. 162281; *C.* 1905 II, 726). In Gegenwart von Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure liefert Malonsäure mit Aceton bei gewöhnlicher Temperatur die Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{CO}$

(MELDRUM, *Soc.* 93, 599). — Malonsäures Silber gibt mit Acetylchlorid in Äther ein öliges Produkt, vielleicht ein gemischtes Essigsäure-malonsäure-anhydrid (STAUDINGER, BEREZA, *B.* 41, 4464). Über die Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Malonsäure vgl. KLEEMANN, *B.* 19, 2030. Malonsäures Silber liefert beim Kochen mit Dichloressigsäure und Wasser Fumarsäure (KOMNENOS, *A.* 218, 169). Auch beim Erhitzen von malonsäurem Silber mit Dibromessigsäure auf 100° entstehen geringe Mengen Fumarsäure und eine Säure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (F: 70–80°) (TANATAR, *A.* 273, 50). Malonsäures Silber gibt mit Oxalylchlorid in Äther Malonsäuredichlorid (STAUDINGER, BEREZA, *B.* 41, 4464). Beim Erwärmen von Malonsäure mit Glyoxylsäure und Pyridin auf dem Wasserbade entsteht Fumarsäure (DÖBNER, *B.* 34, 54). Beim Erwärmen mit Brenztraubensäure und Eisessig auf dem Wasserbade entsteht Itaconsäure, wahrscheinlich auch Citramalsäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und ein Isomeres derselben (GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* 20, 467). Malonsäures Silber gibt bei vorsichtigem Erwärmen mit Zimtsäurechlorid Kohlensuboxyd (STAUDINGER, BEREZA, *B.* 41, 4464). — Malonsäure gibt beim Erwärmen mit Harnstoff und Phosphoroxychlorid auf 100° Barbitursäure (GRIMAUUX, *Bl.* [2] 31, 146) neben etwas C-Acetyl-barbitursäure (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2845); auch 2.4.6-Trichlor-pyrimidin (Syst. No. 3469) entsteht bei dieser Reaktion (GABRIEL, COLMAN, *B.* 37, 3657). Beim Erhitzen mit Harnstoff und Essigsäureanhydrid entsteht neben Barbitursäure und anderen Produkten Malonsäure-amid-ureid  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  (WOOD, ANDERSON, *Soc.* 95, 981). Malonsäure gibt beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Anilin auf 105° Malonanilsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (RÜGHEIMER, *B.* 17, 736). Beim Erwärmen von 1 Tl. Malonsäure mit 2 Tln. Phenylisocyanat entsteht Malonsäuredianilid  $\text{CH}_2(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$  (BÉNECH, *C. r.* 130, 920). — Malonsäure liefert beim Erwärmen mit symm. Acetylphenylhydrazin und Phosphortrichlorid

Phenyldioxypyrazolidin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{OC} - \text{CH}_2 \\ \text{NH} - \text{CO} \end{smallmatrix}$  (MICHAELIS, SCHENK, *B.* 40, 3569). — Bei der

Einw. von Diazoniumsalzen auf Malonsäure können Glyoxylsäurearylhyazone, Formazylwasserstoff oder (in Gegenwart von freier salpetriger Säure) Arylazoformaldoxime entstehen (BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] 71, 366).

Über physiologische Eigenschaften der Malonsäure vgl. E. ABDERHALDENS Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1125. — Vergärung der Malonsäure durch Bakterien der Harnsäure: ULPANI, CINGOLANI, *G.* 34 II, 379.

#### Analytisches.

Beim Erwärmen von Malonsäure mit Essigsäureanhydrid färbt sich die Flüssigkeit gelbrot mit gelbgrüner Fluorescenz, die besonders stark bei Zusatz von Eisessig hervortritt (KLEEMANN, *B.* 19, 2030).

Titrimetrische Bestimmung mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung: DURAND, *C.* 1903 II, 968. — Quantitative Abscheidung als Bariumsalz: COUTELLE, *J. pr.* [2] 73, 76, als Bleisalz: SY, *C.* 1906 II, 714. Chronometrische Bestimmung mittels Mercuriacetat-lösung: DENIGÈS, *A. ch.* [8] 12, 402.

Verwendung von Malonsäure als Ursubstanz: PHELPS, WEED, *Z. a. Ch.* 59, 114; *C.* 1908 II, 902.

#### Malonsäure Salze.

$\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4$ . Zerfließliche Krystalle. Lösungswärme, Bildungswärme: MASSOL, *A. ch.* [7] 1, 189. —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4$ . Lösungswärme: MA., *A. ch.* [7] 1, 190. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 349,6 Cal. (STORMANN, *J. pr.* [2] 55, 266). —

$LiC_3H_3O_4$ . Krystallinisch. Lösungswärme, Bildungswärme: MA., A. ch. [7] 1, 190. —  $Li_2C_3H_3O_4$ . Krystallinisch. Lösungswärme, Bildungswärme: MA., A. ch. [7] 1, 191. —  $NaC_3H_3O_4$ . Krystallinisch. Lösungswärme, Bildungswärme: MA., A. ch. [7] 1, 187. —  $NaC_3H_3O_4 + \frac{1}{2} H_2O$ . Krystalle (FINKELSTEIN, A. 133, 342). —  $NaC_3H_3O_4 + H_2O$  (HAUSHOFER, Z. Kr. 6, 121 Anm.). Rhombisch bipyramidal (SHADWELL, Z. Kr. 5, 316; J. 1881, 699). —  $Na_2C_3H_3O_4 + H_2O$ . Krystalle (aus Wasser + Alkohol) (MULDER, Bl. [2] 29, 532). Lösungswärme, Bildungswärme: MASSOL, A. ch. [7] 1, 188. —  $KC_3H_3O_4 + C_2H_4O_4$ . Prismen. Lösungswärme, Bildungswärme: MA., A. ch. [7] 1, 187. —  $KC_3H_3O_4$ . Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, Z. Kr. 6, 121; J. 1881, 700). Lösungswärme, Bildungswärme, Hydratationswärme: MA., A. ch. [1] 7, 185. —  $KC_3H_3O_4 + \frac{1}{2} H_2O$ . Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser (FINKELSTEIN, A. 133, 341; MA., A. ch. [7] 1, 185). —  $K_2C_3H_3O_4 + H_2O$ . Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, Z. Kr. 6, 120; J. 1881, 701). Lösungswärme, Bildungswärme: MASSOL, A. ch. [7] 1, 186. —  $K_2C_3H_3O_4 + 2 H_2O$ . Krystalle (v. MILLER, J. pr. [2] 19, 328). F: 105° (MA., A. ch. [7] 1, 186). —  $CuC_3H_3O_4 + 3 H_2O$ . Rhombisch bipyramidal (HAUSHOFER, Z. Kr. 6, 124; J. 1881, 701). —  $CuC_3H_3O_4 + 3\frac{1}{2} H_2O$ . Blaue Krystalle (FINKELSTEIN, A. 133, 347). —  $CuC_3H_3O_4 + CuO$ . Blaugrüner Niederschlag (F., A. 133, 347). —  $Ag_2C_3H_3O_4$  (FINKELSTEIN, A. 133, 349). Nadeln (MASSOL, A. ch. [7] 1, 196). 318 g Salz lösen sich in 559 Litern Wasser von 20° (MASSOL). Lösungswärme, Bildungswärme: MASSOL, A. ch. [7] 1, 197.

$MgC_3H_3O_4 + \frac{1}{2} H_2O$ . Krystallpulver (F., A. 133, 344). —  $MgC_3H_3O_4 + H_2O$ . Krystallpulver (F., A. 133, 345). —  $MgC_3H_3O_4 + 2 H_2O$ . Krystallpulver (F., A. 133, 344). —  $CaC_3H_3O_4$ . Ist in der 10-fachen Menge Wasser vorübergehend löslich. Wandelt sich beim Liegen an der Luft schnell in das Salz  $CaC_3H_3O_4 + 2 H_2O$  um und verliert dadurch seine Leichtlöslichkeit (SALZER, J. pr. [2] 57, 502). Bildungswärme, Lösungswärme, Hydratationswärme: MASSOL, A. ch. [7] 1, 196. —  $CaC_3H_3O_4 + 1\frac{1}{4} H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Verliert bei 100°  $\frac{3}{4} H_2O$  (FINKELSTEIN, A. 133, 343). —  $CaC_3H_3O_4 + 2 H_2O$ . Schuppen. Verliert die Hälfte des Krystallwassers bei 130°; das so erhaltene Salz  $CaC_3H_3O_4 + H_2O$  ist sehr hygroskopisch (SALZER, J. pr. [2] 57, 502; C. 1899 I, 162). Löslichkeit in Wasser von 20°: SALZER, J. pr. [2] 61, 158. Lösungswärme: MASSOL, A. ch. [7] 1, 196. —  $CaC_3H_3O_4 + 4 H_2O$ . Nadeln. Verliert im Exsiccator 22,4% Wasser, bei 100° weitere 2,8% und bei 180° den Rest von 8,4%. Das bei 100° erhaltene Salz entspricht der Zusammensetzung  $CaC_3H_3O_4 + H_2O$ ; es ist in diesem Zustande nicht hygroskopisch (SALZER, J. pr. [2] 57, 502; C. 1899 I, 162). Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 80°: MICZYNSKI, M. 7, 259. Löslichkeit in Wasser von 20°: SALZER, J. pr. [2] 61, 158. Lösungswärme: MASSOL, A. ch. [7] 1, 196. —  $SrC_3H_3O_4$ . Schuppen. Bildungswärme: MASSOL, C. r. 108, 815; A. ch. [7] 1, 194. —  $BaC_3H_3O_4 + H_2O$ . Nadeln (FINKELSTEIN, A. 133, 343); Prismen (MASSOL, A. ch. [7] 1, 192). —  $BaC_3H_3O_4 + 2 H_2O$ . Prismen (aus Wasser) (PINNER, BISCHOFF, A. 179, 94). Enthält nach dem Trocknen bei 100–140° nach PINNER und BISCHOFF (A. 179, 94), MICZYNSKI (M. 7, 261) und MASSOL (A. ch. [7] 1, 192) 1 Mol. Wasser, nach COUTELLE (J. pr. [2] 73, 74)  $\frac{5}{8}$  Mol. Wasser. Die bei 17° gesättigte wäbr. Lösung enthält im Liter 2,48 g wasserfreies Salz (MASSOL, C. r. 109, 27; A. ch. [7] 1, 192). Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 80°: MICZYNSKI, M. 7, 262. —  $ZnC_3H_3O_4 + 2 H_2O$ . Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, Z. Kr. 6, 122; J. 1881, 700). —  $ZnC_3H_3O_4 + 2\frac{1}{2} H_2O$ . Krystalle (FINKELSTEIN, A. 133, 347). —  $CdC_3H_3O_4$ . Gelbliches hygroskopisches Pulver (FINKELSTEIN, A. 133, 347). —  $CdC_3H_3O_4 + 4 H_2O$ . Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, Z. Kr. 6, 123; J. 1881, 700). —  $CdC_3H_3O_4 + 12 H_2O$ . Triklin pinakoidal (HAUSHOFER, Z. Kr. 7, 268; J. 1882, 362).

$Y_2(C_3H_3O_4)_3 + 5 H_2O$ . Nadeln. 100 g Wasser von 18° lösen 0,1076 g Salz (ERDMANN, WIRTH, A. 361, 205). —  $Y_2(C_3H_3O_4)_3 + 8 H_2O$ . Tafeln. Unlöslich in Wasser (HOLMBERG, C. 1906 II, 1595; Z. a. Ch. 53, 89). —  $La_2(C_3H_3O_4)_3 + 5 H_2O$ . Tafeln (HOLMBERG, C. 1906 II, 1595; Z. a. Ch. 53, 89). 100 g Wasser von 18° lösen 0,0455 g Salz (ERDMANN, WIRTH, A. 361, 199). —  $Ce_2(C_3H_3O_4)_3 + C_2H_4O_4 + 6 H_2O$ . Nadeln. 1 Liter der gesättigten wäbrigen Lösung enthält bei 22,5° 2,017 g wasserfreies Salz (RIMBACH, KILLIAN, A. 368, 111). —  $Ce_2(C_3H_3O_4)_3 + 5 H_2O$ . Krystallinisch. Hält bei 104° hartnäckig 3 Mol. Wasser zurück, die erst bei 180° entweichen (ERDMANN, WIRTH, A. 361, 199). 100 g Wasser von 18° lösen 0,0141 g Salz (E., W., A. 361, 208). —  $Ce_2(C_3H_3O_4)_3 + 6 H_2O$ . Prismenförmige Krystalle (HOLMBERG, C. 1906 II, 1595; Z. a. Ch. 53, 89). 1 Liter der gesättigten wäbr. Lösung enthält bei 22,5° 0,1606 g wasserfreies Salz (RIMBACH, KILLIAN, A. 368, 112). —  $Pr_2(C_3H_3O_4)_3 + 6 H_2O$ . Grünes Krystallpulver. 100 g Wasser von 18° lösen 0,0179 g Salz (ERDMANN, WIRTH, A. 361, 200). —  $Nd_2(C_3H_3O_4)_3 + 5 H_2O$ . Schwachroter krystallinischer Niederschlag. 100 g Wasser von 18° lösen 0,0354 g Salz (E., W., A. 361, 202). —  $Sm_2(C_3H_3O_4)_3 + 6 H_2O$ . Pulver. 100 g Wasser von 18° lösen 0,0397 g Salz (E., W., A. 361, 203). —  $Gd_2(C_3H_3O_4)_3 + 8 H_2O$ . Nadelchen. 100 g Wasser von 18° lösen 0,0616 g Salz (E., W., A. 361, 204). —  $Er_2(C_3H_3O_4)_3 + 10 H_2O$  (?). Schwach rosa gefärbte Nadelchen. 100 g Wasser von 18° lösen 0,1300 g Salz (E., W., A. 361, 206). —  $YbH(C_3H_3O_4)_2$  (A. CLEVE, Z. a. Ch. 32, 157).

$\text{ZrK}_4(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_4 + 11 \text{H}_2\text{O}$ . Zerfließliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser (MANDL, *Z. a. Ch.* 37, 274). —  $\text{PbC}_3\text{H}_2\text{O}_4$ . Krystalle (FINKELSTEIN, A. 133, 348).

$\text{CrH}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Erwärmen von salzfreiem Chromihydroxyd mit einem Überschuß einer konz. Malonsäurelösung (HOWE, *Am. Soc.* 25, 446). Blaßrotes Pulver. Löslich in Wasser. —  $\text{CrK}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Grünblaue Krystalle. Äußerst löslich in Wasser (LAPRAIK, *J. pr.* [2] 47, 321). —  $\text{CrH}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . B. Durch Auflösen von salzfreiem Chromihydroxyd in Malonsäurelösung (HOWE, *Am. Soc.* 25, 446). Blaßrote Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung ist sauer. Chrom ist in der wäßr. Lösung durch die gewöhnlichen Reagenzien nicht nachweisbar. —  $\text{Cr}_2\text{K}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Kochen einer Lösung von  $\text{Cr}_2\text{H}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_6(\text{OH})_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  (s. u.) mit malonsaurem Kalium (E. A. WERNER, *Soc.* 85, 1445). Dunkel-purpurrote Prismen. Gibt bei 160–170° 8 Mol. Wasser unter Grünfärbung ab; der Rest des Wassers entweicht oberhalb 200°. —  $\text{Cr}_4(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_6 + 11 \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_4\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_6(\text{OH})_5 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus frisch gefälltem Chromihydroxyd und heißer wäßr. Malonsäurelösung (E. A. W., *Soc.* 85, 1444). Grünlichschwarz. Verliert 6 Mol. Wasser bei 150–160°, den Rest bei 190°. Gibt mit malonsaurem Kalium das Salz  $\text{Cr}_4\text{K}_4(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_4 + 10 \text{H}_2\text{O}$  und eine in grünblauen Nadeln krystallisierende Verbindung. —  $\text{Cr}_4(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_6 + 5 \text{NH}_3 + 11 \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_4(\text{NH}_4)_6(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_6(\text{OH})_6 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser zu einer neutralen Lösung (E. A. W., *Soc.* 85, 1445). —  $\text{UO}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4) + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Hellgelber krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (FAY, *Am.* 18, 281).

$\text{MnC}_3\text{H}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (FINKELSTEIN, A. 133, 345). Rhombisch bipyramidal (HAUSHOFER, *Z. Kr.* 6, 122; *J.* 1881, 700). Schwer löslich in Wasser (F.). —  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus Ferrojodid und malonsaurem Ammonium (SCHOLZ, *M.* 29, 444). Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Löslich in Wasser unter teilweiser Zersetzung; färbt sich an der Luft rasch braun. —  $\text{FeK}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus Ferrojodid und malonsaurem Kalium in Wasser in einer Kohlensäureatmosphäre (SCH., *M.* 29, 441). Goldgelbe Krystalle. Leicht löslich in luftfreiem Wasser. Oxydiert sich sehr leicht. —  $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_6(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus Ferrihydroxyd, Malonsäure und malonsaurem Ammonium (SCH., *M.* 29, 445). Smaragdgrüne Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Fe}_2\text{Na}_6(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus Ferrihydroxyd, Malonsäure und malonsaurem Natrium (SCH., *M.* 29, 444). Smaragdgrüne Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Fe}_2\text{K}_6(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_6 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus Ferrihydroxyd, Malonsäure und malonsaurem Kalium (SCH., *M.* 29, 442). Smaragdgrüne Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. —  $\text{CoH}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Erwärmen von getrocknetem Kobaltohydroxyd mit Malonsäurelösung auf dem Wasserbade (LORD, *C.* 1907 II, 294). Fleischfarbene Krystalldrusen. Geht beim Lösen in Wasser in das neutrale Salz über. —  $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . D: 1,804. 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 18° 10,61 g wasserfreies Salz (L., *C.* 1907 II, 294). —  $\text{CoK}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . D: 2,234; 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 18° 4,20 g wasserfreies Salz (L., *C.* 1907 II, 294). —  $\text{CoRb}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . D: 2,131 (L., *C.* 1907 II, 294). —  $\text{CoCs}_2(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . D: 2,682. 100 g der wäßr. Lösung halten bei 18° 14,23 g wasserfreies Salz (L., *C.* 1907 II, 294). —  $\text{CoC}_3\text{H}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (FINKELSTEIN, A. 133, 345). B. Man dampft eine wäßr. Lösung von Malonsäure mit frisch bereitetem, feuchtem Kobaltohydroxyd ein (L., *C.* 1907 II, 294). Himbeerfarben. Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* 6, 125; *J.* 1881, 701). D: 2,279 (L.). 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 18° 1,353 g wasserfreies Salz (L.). —  $\text{NiC}_3\text{H}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Blaugrünes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (FINKELSTEIN, A. 133, 346).

#### Umwandlungsprodukte unbekannter Struktur aus Malonsäure.

Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{Cl}$ . B. Entsteht neben Malonsäuredichlorid, wenn man auf Malonsäure Phosphorpentachlorid einwirken läßt und das Reaktionsprodukt destilliert (BÉHAL, AUGER, *Bl.* [2] 50, 631). — Nadeln. F: 122°. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser und Alkohol unter Entwicklung von Kohlensäure.

Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_x$ . B. Beim Erwärmen von Malonsäure, Aceton und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, neben  $\beta, \beta$ -Dimethyl-acrylsäure (MASSOT, *B.* 27, 1225). — Gelbes Pulver. F: 109–110°.

Verbindung  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$ . B. Beim Erwärmen von Aldol und Malonsäure in Gegenwart von Pyridin auf dem Wasserbade, neben Sorbinsäure (RIEDEL, A. 361, 91). — Dickes gelbes Öl. Kaum löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther. Leicht löslich in Alkalien. — Liefert beim Erhitzen im Vakuum oder mit konz. Salzsäure Sorbinsäure. Die Salze gehen beim Erhitzen in sorbinsaure Salze über. —  $\text{Cu}_2\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_{11}$ . Blaugrüner Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Zersetzt sich bei 120°. —  $\text{Ag}_2\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$ . Weißer Niederschlag. Löslich in  $\text{NH}_3$ . —  $\text{BaC}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Nadelchen. Löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung  $(C_{12}H_{10}O_4 + H_2O)_x$ . B. Aus Aldol und Malonsäure in Gegenwart von Chinolin bei  $107^\circ$  (RIEDEL, A. 361, 93). — Dunkelgelbe zähe Masse. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser. —  $(CuC_{12}H_{10}O_4)_x$ . Grünes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Zersetzt sich bei  $120^\circ$ . —  $(Ag_2C_{12}H_{10}O_4)_x$ . Weißes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

#### Ester der Malonsäure.

**Monomethylester der Malonsäure, Malonmethylestersäure**  $C_4H_6O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Verseifungsgeschwindigkeit in alkalischer Lösung: J. MEYER, Ph. Ch. 67, 282.

**Dimethylester, Malonsäuredimethylester, Dimethylmalonat**  $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot (CO_2 \cdot CH_2)_2$ . B. Aus Malonsäure und Methylalkohol mittels HCl (PERKIN, Soc. 45, 509). — Flüssig. Erstarrt unterhalb  $-80^\circ$  glasartig (v. SCHNEIDER, Ph. Ch. 22, 233). Kp:  $181,5^\circ$  (korr.) (PERKIN),  $180,7^\circ$  (korr.) (WIENS, A. 253, 297).  $D_4^{20}$ : 1,1753 (WIENS).  $D_4^{20}$ : 1,1722;  $D_4^{20}$ : 1,1437 (WALDEN, Ph. Ch. 55, 223).  $D_4^{20}$ : 1,16028;  $D_4^{20}$ : 1,15110 (PERKIN).  $D_4^{20}$ : 1,1544 (BRÜHL, J. pr. [2] 50, 140).  $D_4^{20}$ : 1,0807 (EIJKMAN, R. 12, 275). Ausdehnung: WIENS. Lösungsvermögen für verschiedene Salze: WALDEN, Ph. Ch. 55, 683. Ionisierungsvermögen: WALDEN, Ph. Ch. 54, 170.  $n_D^{20}$ : 1,41372;  $n_D^{20}$ : 1,42078 (EIJKMAN, R. 12, 275);  $n_D^{20}$ : 1,41284;  $n_D^{20}$ : 1,41490;  $n_D^{20}$ : 1,42420 (BRÜHL, J. pr. [2] 50, 141);  $n_D^{20}$ : 1,38536;  $n_D^{20}$ : 1,39182 (EIJKMAN). Innere Reibung: WALDEN, Ph. Ch. 55, 223. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 552,5 Cal. (GUINCHANT, C. r. 121, 356; Bl. [3] 13, 1029). Magnetische Rotation: PERKIN, Soc. 45, 576. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, Bl. [4] 5, 1113. Dielektrizitätskonstante: WALDEN, Ph. Ch. 46, 176. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. 24 II, 163; WALDEN, Ph. Ch. 46, 143.

Bei der Einw. von Brom auf eine methylalkoholische Lösung von Natriummethylat und Malonsäuredimethylester entsteht Äthantetracarbonsäuretetramethylester (WALKER, APPEYARD, Soc. 67, 770). BISCHOFF (B. 29, 1284) erhielt bei der Einw. von Jod auf eine methylalkoholisch-ätherische Lösung von Natriummethylat und Malonsäuredimethylester als Hauptprodukt einen Ester (Propanhexacarbonsäurehexamethylester?), der bei der Verseifung Tricarballysäure liefert, und als Nebenprodukt Äthylentetracarbonsäuretetramethylester. Liefert bei Behandlung mit absoluter Salpetersäure Nitromalonsäuredimethylester (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 8, 283). Gibt beim Erhitzen mit Schwefelchlorür  $S_2Cl_2$  bei Gegenwart von Aluminiumchlorid die Verbindungen  $(CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot S \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$  und  $(CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot S_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ , mit Schwefelchlorid  $SCl_2$  nur die erstgenannte Verbindung (WOLFF, OTT, B. 36, 3721). Beim Schütteln mit Quecksilberoxyd und Wasser entsteht Quecksilber-bis-malonsäuredimethylester  $Hg[CH(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$  (Syst. No. 441) (SCHRAUTH, SCHÖLLER, B. 41, 2089). Stufenweise Verseifung des Malonsäuredimethylesters in alkalischen Lösungen: J. MEYER, Ph. Ch. 67, 278. Die Natriumverbindung des Malonsäuredimethylesters liefert mit Tetrachlormethan in Gegenwart von Natriummethylat den Ester  $HO \cdot C[CH(CO_2 \cdot CH_3)_2]_3$  (ZELINSKY, PORCHUNOW, B. 28, 2946). Aus Malonsäuredimethylester und Chloressigsäuremethylester in Gegenwart von Natriummethylat entstehen Äthan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tricarbonsäuretrimethylester und Propan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäuretetramethylester  $(CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$  (BISCHOFF, B. 29, 967). Natriummalonsäuredimethylester reagiert mit Dichloressigsäuremethylester unter Bildung von Dicarboxytricarballysäure-pentamethylester  $(CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$  (ANSCHÜTZ, DESCHAUER, A. 347, 6). Mit Methylätherdichlorglykolsäuremethylester  $CH_3 \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  entstehen Dicarboxyaconitsäurepentamethylester  $(CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2$  und wenig Äthylentricarbonsäuretrimethylester (ANSCHÜTZ, A. 327, 228; A., DESCHAUER, A. 347, 3). Aus Natriummalonsäuredimethylester und Diphenylketen entstehen Diphenylacetylmalonsäuredimethylester  $(C_6H_5)_2CH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ , Diphenyl-essigsäure und eine Verbindung  $C_{24}H_{24}O_8$  (s. bei Diphenylketen, Syst. No. 654) (STAUDINGER, A. 356, 89). Malonsäuredimethylester reagiert mit Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in wäßr.-alkalischer Lösung unter Bildung der Verbindung  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown C[:C(CO_2 \cdot CH_3)_2] - CH \end{matrix} \cdot OH$  (Syst. No. 1458) (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, C. 1907 I, 1130).

**Monoäthylester, Malonäthylestersäure**  $C_5H_8O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man zerlegt den Malonsäurediäthylester mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in alkoholischer Lösung (VAN T HOFF, B. 7, 1572). — Darst. Man versetzt die Lösung von 25 g Malonsäurediäthylester in 100 ccm absolutem Alkohol tropfenweise mit einer Lösung von 8,7 g KOH in 100 ccm absolutem Alkohol, läßt stehen, bis die alkalische Reaktion der Lösung verschwunden ist, kocht dann auf und filtriert heiß; beim Erkalten des Filtrates krystallisiert das Kalium-

salz des Monoäthylesters (FREUND, *B.* 17, 780). Man zerlegt das Kaliumsalz in konz. wäbr. Lösung durch einen Überschuß von Salzsäure unter Kühlung (MARGUERY, *Bl.* [3] 33, 544). — Flüssig.  $Kp_{21}$ : 147° (MAR.).  $D_4^{20}$ : 1,201 (MASSOL, *A. ch.* [7] 1, 198).  $D_4^{25}$ : 1,1759 (MAR.). Löslich in Wasser und Äther (MAR.).  $n_D^{20}$ : 1,4275 (MAR.). Lösungs- und Neutralisationswärme: MASSOL, *A. ch.* [7] 1, 199. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $4,51 \cdot 10^{-4}$  (WALKER, *Soc.* 61, 711). — Gibt beim Erhitzen auf 150° Kohlendioxyd, Essigsäure, Essigsäureäthylester und Malonsäurediäthylester (MAR.). Das Kaliumsalz liefert bei der Elektrolyse in wäbr. Lösung Bernsteinsäurediäthylester (CRUM BROWN, WALKER, *A.* 261, 115). Malonäthylestersäure liefert bei der Chlorierung und Bromierung in Chloroform Gemische von Mono- und Dihalogenmalonsäure-monoäthylester (STEINKOFF, *B.* 37, 4625, Anm. 1). Bei der Einw. von Brom auf die wäbr. Lösung von malonäthylestersäurem Kalium bei 70–80° entsteht Bromessigsäureäthylester (FREUND, *B.* 17, 781). Rauchende Salpetersäure reagiert auf Malonäthylestersäure bei einer 25–30° nicht übersteigenden Temperatur unter Bildung von Dinitroessigsäureäthylester und einer geringen Menge Furoxandicarbonsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown N-O-N \end{array} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 4645) (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 136, 159; vgl.

WIELAND, SEMPER, GMELIN, *A.* 367, 53). Malonäthylestersäure gibt mit Thionylchlorid Malonsäureäthylesterchlorid (MARGUERY, *Bl.* [3] 33, 546). Verseifungsgeschwindigkeit der Malonäthylestersäure in alkalischer Lösung: GOLDSCHMIDT, SCHOLZ, *B.* 36, 1334; J. MEYER, *Ph. Ch.* 67, 279. —  $KC_2H_3O_4$ . Nadeln (aus absolutem Alkohol) (FREUND, *B.* 17, 781). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (MA., *Bl.* [3] 33, 543).

**Diäthylester, Malonsäurediäthylester, Diäthylmalonat, „Malonester“**  $C_7H_{12}O_4$  =  $CH_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .

**Bildung.** Aus Malonsäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (FINKELSTEIN, *A.* 133, 349). Bei langsamer Destillation von Oxalessigsäurediäthylester unter gewöhnlichem Druck (WISLICIENUS, NASSAUER, *B.* 27, 795). Durch Einw. von Wasser auf  $\beta\beta$ -Diäthoxy-acrylsäureäthylester (REITTER, WEINDEL, *B.* 40, 3361).

**Darst.** Man löst 50 g Chloressigsäure in 100 g Wasser, neutralisiert bei ca. 50° mit etwa 40 g trockner Pottasche, fügt 40 g reines, gepulvertes Kaliumcyanid hinzu und steigert unter Umrühren die Temperatur sehr allmählich, bis unter lebhaftem Aufsaugen die Bildung der Cyanessigsäure erfolgt ist. Dann dampft man möglichst rasch ein, bis die Temperatur der Masse 135° beträgt, zerkleinert nach dem Erkalten, versetzt mit 20 ccm absolutem Alkohol und fügt unter Schütteln ein erkaltetes Gemisch von 80 ccm absolutem Alkohol und 80 ccm konz. Schwefelsäure hinzu. Man erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbade, gibt 150 ccm Wasser hinzu, saugt vom ungelösten Salz ab und wäscht mit Äther nach. Das Filtrat wird mit Sodalösung geschüttelt, mit Glaubersalz getrocknet und fraktioniert (L. GATTERMANN, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 176; vgl. CLAISEN, VENABLE, *A.* 218, 131 Anm.; NOYES, *Am. Soc.* 18, 1105). — 200 g Chloressigsäure werden unter Zusatz von 50 ccm Wasser mit 300 g wasserhaltiger Soda neutralisiert; darauf gießt man unter einem gut wirkenden Abzuge die Flüssigkeit zu einer im Wasserbade auf 70–80° erwärmten Lösung von 165 g Kaliumcyanid in 250 ccm Wasser und kocht nach Ablauf der heftigen Umsetzung noch etwa 5 Minuten. Das abgekühlte Gemisch wird dann schwefelsauer gemacht, wozu etwa 100 ccm konz. Schwefelsäure erforderlich sind. Das beim Erkalten ausgefallene Alkalisulfat wird abgesaugt und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Das Sulfatgemisch wird mit zusammen 300 ccm 95%igem Alkohol mehrfach durchgeschüttelt und dann der Abdampfdruckstand der wäbr. Lösung mit demselben Alkohol in der Wärme und schließlich noch mit 100–200 ccm heißem Alkohol auf dem Filter extrahiert. Die vereinigten Alkoholauszüge werden im Vakuum auf 60° eingedampft. Der hinterbleibende Rückstand besteht im wesentlichen aus Cyanessigsäure, deren Äthylester und Alkalisalz; er wird mit 600 ccm absolutem Alkohol + 5 ccm konz. Schwefelsäure übergossen, dann (wozu etwa 12 Stunden erforderlich sind) unter Kühlen im Kältegemisch mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Hiernach erwärmt man unter ständigem Durchleiten von Chlorwasserstoff 2 Stunden am Rückflußkühler. Das abgeschiedene Salzgemisch wird abgesaugt und mit ca. 100 ccm Alkohol nachgewaschen. Die gewonnene alkoholische Lösung verdampft man in einem mit Kolonne versehenen Kolben, bis ihre Temperatur 100–110° beträgt und destilliert alsdann bei dieser Temperatur 700 ccm absoluten Alkohol innerhalb 3–4 Stunden hindurch. Das Reaktionsprodukt wird mit Eis und Sodalösung durchgeschüttelt und dann ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers und tief siedender Verunreinigungen erhält man durch Destillation im Vakuum den Malonsäurediäthylester in guter Ausbeute und in bereits nahezu reiner Form (PHELPS, TILLOTSON, *Amer. Journ. of Science Silliman* [4] 26, 267; vgl. MEYER-JACOBSON, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 2. Aufl., Bd. I, Tl. II [Leipzig 1913], S. 328). — Man sättigt ein Gemisch von 50 g Cyanessigsäureäthylester, 125 ccm absolutem Alkohol und 4 g konz. Schwefelsäure mit Chlorwasserstoff unter Kühlung durch eine Eis-Kochsalz-

mischung, erhitzt dann auf  $100-110^\circ$  und leitet während 2 Stunden den Dampf von 200 ccm Alkohol hindurch (PHELPS, TILLOTSON, C. 1908 II, 1248). — In eine Mischung von 20 g scharf getrocknetem Calciummalonat und 250 g absolutem Alkohol leitet man Chlorwasserstoff ein, trägt in dem Maße, wie das Salz sich löst, weitere 80 g in Portionen von 15–20 g ein und sättigt mit dem Gase. Nach 24-stündigem Stehen dampft man unter vermindertem Druck stark ein, äthert den Ester aus, trocknet und fraktioniert (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl. [Braunschweig 1908], S. 44; vgl. dazu CONRAD, A. 204, 126). — Man erhält den Malonsäurediäthylester fast quantitativ, wenn man die alkoholische Lösung der Malonsäure unter Zusatz kleiner Mengen konz. Schwefelsäure 8 Stunden auf  $50^\circ$  erwärmt, dann den Alkohol abdestilliert, den Rückstand mit frischem Alkohol 2 weitere Stunden auf die gleiche Temperatur erwärmt und schließlich fraktioniert (PHELPS, TILLOTSON, C. 1908 II, 1247). Über den Einfluß von katalytisch wirkenden Substanzen auf die Bildung des Diäthylesters aus Malonsäure und Alkohol vgl.: BOGOJAWLENSKY, NARBUTT, B. 38, 3348; PHELPS, TILLOTSON, C. 1908 II, 1247.

Befreiung des Esters von freier Malonsäure durch festes Kaliumcarbonat: J. K. PHELPS, M. A. PHELPS, EDDY, C. 1908 II, 1247. Befreiung von Cyanessigestern durch Ausschütteln mit Ammoniak: MICHAEL, J. pr. [2] 72, 538 Anm.

*Physikalische Eigenschaften.* Flüssig. F:  $-49,8^\circ$  (korr.) (v. SCHNEIDER, Ph. Ch. 22, 233). Kp:  $198,4^\circ$  (korr.) (WIENS, A. 253, 298),  $197,7-198,2^\circ$  (korr.) (PERKIN, Soc. 45, 508); Kp<sub>13</sub>:  $88-89^\circ$  (REITTER, WEINDEL, B. 40, 3361). D<sub>4</sub>: 1,07607 (WIENS, A. 253, 298); D<sub>15</sub><sup>15</sup>: 1,06104; D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 1,05248 (PE., Soc. 45, 509); D<sub>15</sub><sup>15</sup>: 1,0587 (ELJKMAN, C. 1909 II, 2146); D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 1,0553 (BRÜHL, J. pr. [2] 50, 140); Ausdehnung: WIENS, A. 253, 298. —  $n_D^{20}$ : 1,41409 (ELJKMAN, C. 1909 II, 2146);  $n_D^{15}$ : 1,41342;  $n_D^{10}$ : 1,42048;  $n_D^0$ : 1,38579;  $n_D^{25}$ : 1,39234 (ELJ., R. 12, 276);  $n_D^{15}$ : 1,41377;  $n_D^{10}$ : 1,41589;  $n_D^0$ : 1,42520 (BRÜHL, J. pr. [2] 50, 141). Refraktion und Dispersion in absolut-alkoholischer Lösung: HALLER, MÜLLER, C. r. 139, 1182; A. ch. [8] 14, 140. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 860,630 Cal. (LUGNIN, A. ch. [6] 8, 142). Spez. Wärme: R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 381. — Magnetische Rotation: PERKIN, Soc. 45, 576. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, Bl. [4] 5, 1113. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 310.

Malonsäurediäthylester besitzt in wäßr. Lösung keine irgendwie merklichen sauren Eigenschaften (H. GOLDSCHMIDT, SCHOLZ, B. 36, 1340; MICHAEL, J. pr. [2] 72, 538). Salzbildung mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung: VORLÄNDER, B. 36, 276.

#### Chemisches Verhalten.

Veränderung durch Elektrolyse, Reaktionen mit anorganischen Verbindungen. Bei der Elektrolyse einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäurediäthylester entsteht symm. Äthantetracarbonsäuretetraäthylester (MULLIKEN, Am. 15, 526). — Wenn man auf Mononatriummalonester Jod in alkoholisch-ätherischer Lösung einwirken läßt, erhält man symm. Äthantetracarbonsäuretetraäthylester (BISCHOFF, RACH, B. 17, 2781). Wendet man 2 Äquivalente Natriumäthylat und 2 Atome Jod auf 1 Mol. Ester an, so bildet sich Äthylentetracarbonsäuretetraäthylester (BL., R., B. 17, 2781). Malonester gibt mit Chlor bei  $70-80^\circ$  Chlormalonsäurediäthylester (CONRAD, BISCHOFF, A. 209, 220). Bei der Einw. von Brom entsteht Brommalonsäurediäthylester (KNOEVENAGEL, B. 21, 1355). Bei der Einw. von Schwefelchlorür  $S_2Cl_2$  auf Malonester in Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht die Verbindung  $(C_2H_5O_2C)_2CH \cdot S_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$  (WOLFF, OTT, B. 36, 3725). — Bei der Einw. von Stickoxyd auf eine Lösung von Natriummalonsäurediäthylester bildet sich Natriumisonitraminmalonsäurediäthylester, der bei der Verseifung mit wäßr. Natronlauge unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol Isonitraminessigsäure  $HO_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , zum Teil aber unter Abspaltung von Wasser Oxazomalonsäure  $O \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown \end{smallmatrix} C(CO_2H)_2$ ,

gibt (W. TRAUBE, B. 28, 1787; A. 300, 102). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Malonester unter Kühlung bilden sich Dioxymalonsäurediäthylester, Nitromalonsäurediäthylester und Dinitroessigsäureäthylester (CURTISS, KOSTALEK, Am. Soc. 33, 962). Sättigt man eine Lösung von 16 g Malonester in einer aus 2,3 g Natrium bereiteten alkoholischen Natriumäthylatlösung mit nitrosen Gasen, so entsteht Isonitrosomalonsäurediäthylester (CONRAD, BISCHOFF, A. 209, 211). Malonester reagiert mit wasserfreier Salpetersäure unter Bildung von Nitromalonsäurediäthylester (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 8, 283). Bei der Reaktion von Malonester mit konz. wäßr. Ammoniak (FREUND, B. 17, 133) oder mit verflüssigtem Ammoniak (E. FISCHER, DITHEY, B. 35, 846) entsteht Malonsäurediamid. Behandelt man Malonester in Gegenwart einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin-hydrochlorid mit Ammoniak-Gas, so erhält man das Ammoniumsalz der Malondihydroxamsäure (HANTZSCH, SCHATZMANN, URBACH, B. 27, 803). Aus Malonester und Hydrazinhydrat entsteht Malonsäuredihydrazid (RUHEMANN, B. 27, 1660; SCHÖFER, SCHWAN, J. pr. [2] 51,

187; BÜLOW, WEIDLICH, *B.* **39**, 3373). — Malonester wird von Phosphorsäureanhydrid bei 300° in Äthlen, Wasser und Kohlensuboxyd zerlegt (DIELS, WOLF, *B.* **39**, 689). — Er zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unter Bildung von Kohlensäure und Essigsäureäthylester (HJELT, *B.* **13**, 1949). Geschwindigkeit und stufenweiser Ablauf der Verseifung durch Alkali: HJELT, *B.* **31**, 1845; H. GOLDSCHMIDT, SCHOLZ, *B.* **36**, 1333; MICHAEL, *J. pr.* [2] **72**, 544; J. MEYER, *Ph. Ch.* **67**, 278. — Bei der Einw. von Natrium auf Malonester entsteht bei gewöhnlicher Temperatur oder auf dem Wasserbade der Mononatriummalonsäurediäthylester (CONRAD, *A.* **204**, 129). Diese Verbindung wird auch bei der Umsetzung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat mit 1 Mol.-Gew. Ester in alkoholischer Lösung erhalten (CONRAD, *A.* **204**, 129). Einw. von überschüssigem Natriumäthylat auf den Ester: BISCHOFF, RACH, *B.* **17**, 2782; VORLÄNDER, v. SCHILLING, *B.* **32**, 1876. Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Malonester mit 1 At.-Gew. Natrium auf 145° entsteht Phloroglucindicarbonsäurediäthylester (BAEYER, *B.* **18**, 3457; MOORE, *Soc.* **85**, 165). Unter zweckmäßig veränderten Bedingungen lassen sich bei der Reaktion zwischen 2 Mol.-Gew. Malonester und 1 At.-Gew. Natrium erhalten: Acetontricarbonsäuretriäthylester, Essigsäureäthylester, Alkohol, ein Ester  $C_{18}H_{18}O_{11}$  (S. 580) (WILLSTÄTTER, *B.* **32**, 1277) und Kohlensäurediäthylester (LEUCHS, GESERICK, *B.* **41**, 4175), von denen Essigester und Acetontricarbonsäuretriäthylester zu Phloroglucindicarbonsäurediäthylester zusammenzutreten vermögen (L., G.). Bei kurzem Erwärmen von Malonester mit einer wäßr. Mercuriacetatlösung auf 80° entsteht Bis-[acetoxymercuri]-malonester  $(CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Hg)_2 C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (Syst. No. 292) (BIILMANN, *B.* **35**, 2580). — Einw. von schwefliger Säure auf Natriummalonester: MICHAEL, *J. pr.* [2] **35**, 453.

Beispiele für Einwirkung organischer Halogenverbindungen. Die Natriumderivate des Malonesters reagieren mit Alkylhalogeniden unter Bildung von C-alkylierten Malonsäureestern. Für derartige Reaktionen ist es nicht erforderlich, die Natriumderivate selbst zu isolieren. Gewöhnlich läßt man die Alkylhalogenide auf den Ester in Gegenwart von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung einwirken und erhält die entsprechenden Alkyl- und Di-alkylmalonsäurediäthylester (vgl.: CONRAD, *A.* **204**, 127; C., BRÜCKNER, *Ph. Ch.* **7**, 285; SCHY, *R.* **16**, 357; MICHAEL, *J. pr.* [2] **72**, 537). Mit den Alkylnitrat- und Alkylsulfaten reagiert Natriummalonester analog wie mit den Alkylhalogeniden unter Bildung von Alkylmalonsäurediäthylestern, dagegen nicht mit Alkylnitriten, Alkylacetaten und Alkylbenzoaten (NEF, *A.* **309**, 177). Für die Alkylierung des Malonesters durch Alkylhalogenide ist die Anwendung von Natrium oder Natriumäthylat nicht erforderlich. Sie erfolgt auch beim Eintragen von gepulvertem Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd (MICHAEL, *B.* **38**, 2087 Anm. 2; *J. pr.* [2] **72**, 538) oder von trockenem Silberoxyd in ein Gemisch von Ester und Alkyljodid (LANDER, *Soc.* **77**, 743). Läßt man auf den Ester in Benzol Magnesiumamalgame und dann Äthyljodid einwirken oder behandelt man ihn nacheinander mit Magnesiumäthylat in Alkohol und mit Äthyljodid, so erhält man Äthylmalonsäurediäthylester (MEUNIER, *C. r.* **137**, 714). Auch bei der Einw. von Zink und Äthyljodiden auf den Ester entstehen Alkyl- bzw. Di-alkylmalonsäurediäthylester (DAIMLER, *B.* **20**, 203; *A.* **249**, 173; FÜRTH, *M.* **9**, 308; SHUKOWSKI, *B.* **21** Ref., 57; *J. pr.* [2] **39**, 447; MICHAEL, *Am.* **25**, 423). Bei der Umsetzung von Natriummalonsäurediäthylester mit Methyljodid entsteht Methylmalonsäurediäthylester (ZÜBLIN, *B.* **12**, 1112) neben anderen Produkten (vgl.: FRANCHIMONT, *R.* **5**, 284 Anm.; ROMEO, *G.* **35** I, 115; R. MEYER, *BOCK, A.* **347**, 93). Malonsäurediäthylester gibt mit 1 Mol.-Gew. Äthyljodid in einer alkoholischen, 1 At.-Gew. Natrium enthaltenden Natriumäthylatlösung Äthylmalonsäurediäthylester, mit 2 Mol.-Gew. Äthyljodid in einer 2 At.-Gew. Natrium enthaltenden Äthylatlösung Diäthylmalonsäurediäthylester (CONRAD, *A.* **204**, 134, 139). Nach SCHY (*R.* **16**, 357) und MICHAEL (*J. pr.* [2] **72**, 539) entsteht auch bei der Umsetzung von Malonsäurediäthylester mit 1 Mol.-Gew. Äthyljodid in einer nur 1 At.-Gew. Natrium enthaltenden Äthylatlösung Diäthylmalonsäurediäthylester als Nebenprodukt. Beim Behandeln von Natriummalonsäurediäthylester in trockenem Äther mit Äthyljodid entstehen Äthyl- und Diäthylmalonsäurediäthylester (MICHAEL, *J. pr.* [2] **72**, 548). Äthylmalonsäurediäthylester wird beim Eintragen von festem Kaliumhydroxyd in ein Gemisch von Malonsäurediäthylester und Äthyljodid erhalten (MICHAEL, *J. pr.* [2] **72**, 553). Malonsäurediäthylester gibt in Gegenwart von Zink mit 2 Mol.-Gew. Äthyljodid Äthylmalonsäurediäthylester, mit 4 Mol.-Gew. Äthyljodid Diäthylmalonsäurediäthylester (DAIMLER, *A.* **249**, 174, 180). Malonsäurediäthylester gibt mit n-Propyljodid und Zink ein Gemisch von Propyl- und Dipropylmalonsäurediäthylester (FÜRTH, *M.* **9**, 309), mit Propyljodid und Natriumäthylatlösung Propylmalonsäurediäthylester (STIASSNY, *M.* **12**, 592), mit Isopropylhalogeniden und Natriumäthylat Isopropylmalonsäurediäthylester (CONRAD, BISCHOFF, *A.* **204**, 144; KÖTZ, *J. pr.* [2] **75**, 495). Malonsäurediäthylester liefert mit Allyljodid und Natriumäthylatlösung je nach den angewandten Mengen Allylmalonsäurediäthylester oder Diallylmalonsäurediäthylester (Co., *Br.* *A.* **204**, 168, 171). Beim Behandeln der Natriumverbindung des Malonsäurediäthylesters mit einem Gemenge von Allyljodid und Isobutyljodid entsteht der Diäthylester  $C_{14}H_{14}O_4$  einer Säure  $C_{10}H_{14}O_4$  (S. 581) (BALLO, *B.* **14**, 335). — Malonsäurediäthylester liefert beim Erhitzen mit Bromcyclohexan.

in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat Cyclohexylmalonsäurediäthylester (HOPE, PERKIN, *Soc.* 95, 1363). Natriummalonester (1 Mol.-Gew.) gibt mit 4-Brom-1,3-dinitro-benzol (1 Mol.-Gew.) in Alkohol Dinitrophenyl-malonsäurediäthylester (v. RICHTER, *B.* 21, 2472), mit Pikrylchlorid in alkoholisch-benzolischer Lösung Trinitrophenyl-malonsäurediäthylester (JACKSON, SOCH, *Am.* 18, 134). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester in Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat entstehen Benzylmalonsäurediäthylester (CONRAD, *A.* 204, 174) und geringe Mengen Dibenzylmalonsäurediäthylester (DÖBNER, KERSTEN, *B.* 38, 2738).

Aus Natriummalonester und Chlor-dimethyläther  $CH_3Cl \cdot O \cdot CH_3$  entstehen je nach den Versuchsbedingungen [Methoxymethyl]-malonsäurediäthylester  $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  und Propan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (SIMONSEN, *Soc.* 93, 1777) oder Bis-[methoxymethyl]-malonsäurediäthylester  $(CH_3 \cdot O \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  und Propan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (KLEBER, *A.* 246, 100). Aus Natriummalonester und  $\omega$ -Brom-acetophenon in Alkohol entsteht Phenacylmalonsäurediäthylester  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (BISCHOFF, *B.* 16, 1044; KUES, PAAL, *B.* 18, 3324). Malonester gibt mit Natriumäthylatlösung und Chlorameisensäureäthylester Methan-tricarbonsäure-triäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 214, 31), mit Natriumäthylatlösung und Chloressigsäureäthylester Äthan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylester (BISCHOFF, *A.* 214, 38) und Propan- $\alpha,\beta,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (B., *B.* 29, 969). Natriummalonester setzt sich mit  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester zu Propan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-trimethylester (BISCHOFF, *A.* 214, 53), mit  $\beta$ -Brom-propionsäureäthylester (EMERY, *B.* 24, 282), oder  $\beta$ -Jod-propionsäureäthylester (BECKH, *B.* 31, 50) zu Propan- $\alpha,\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure-triäthylester um. Aus  $\beta$ -Brom-lävulinsäureester und Natriummalonester entsteht der  $\delta$ -Oxo-n-pentan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylester  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (EMERY, *J. pr.* [2] 53, 310).

Bei der Umsetzung von Natriummalonester mit Methylendihalogeniden (Methylenchlorid, -jodid) erhält man je nach den Versuchsbedingungen Propan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* 21, 2234; *A.* 256, 174; PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 991) oder Paramethylenmalonsäurediäthylester  $(C_6H_{12}O_4)_n$  (Syst. No. 179) (ZELINSKY, *B.* 22, 3295). Durch Einw. von Natriummalonester auf 1,2- und 1,3-Dibrom-paraffine entstehen je nach der Bindungsart der Bromatome Ester von Säuren der Cyclopropan- und Cyclobutan-Reihe oder ungesättigter Homologen der Malonsäure oder symm. Äthantetracarbonsäuretetraäthylester bzw. ungesättigte Monobromkohlenwasserstoffe (IPATJEW, *Ж.* 30, 391; 31, 349; 34, 356; *C.* 1898 II, 660, 1899 II, 25; 1902 II, 106; *J. pr.* [2] 59, 542; SSOLONINA, *Ж.* 33, 734; *C.* 1902 I, 629). Aus Natriummalonester und Äthylenbromid entstehen Cyclopropan-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylester (PERKIN, *B.* 17, 54; *Soc.* 47, 807; FITTIG, RÖDER, *A.* 227, 13) und Butan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (PE., *B.* 19, 2039; *Soc.* 65, 578; LEAN, LEES, *Soc.* 71, 1062). Natriummalonester gibt mit Trimethylenbromid Cyclobutandicarbonsäure-(1,1)-diäthylester (PERKIN, *B.* 16, 1793; *Soc.* 51, 2) und Pentan- $\alpha,\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (PERKIN, *B.* 18, 3246; *Soc.* 51, 241; PE., PRENTICE, *Soc.* 59, 824). Mit Propylenbromid reagiert Natriummalonester unter Bildung von 2-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylester und symm. Äthantetracarbonsäuretetraäthylester; daneben entstehen unter bestimmten Bedingungen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brom-propylen (MARBURG, *A.* 294, 112). Aus Natriummalonester und 1,3-Dibrom-2-methyl-propan entsteht 3-Methyl-cyclobutandicarbonsäure-(1,1)-diäthylester (IPATJEW, *Ж.* 34, 355; *C.* 1902 II, 106). Bei der Einw. von Natriummalonester auf 2,3-Dibrom-2-methyl-butan werden symm. Äthantetracarbonsäuretetraäthylester und Trimethyläthylen erhalten (IPATJEW, *Ж.* 30, 398; *C.* 1898 II, 660; *J. pr.* [2] 59, 553). Bei der Umsetzung von Natriummalonester mit 2,4-Dibrom-2-methyl-butan entstehen  $\delta$ -Methyl- $\gamma$ -pentylen- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure-diäthylester  $(CH_3)_2C \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  und symm. Äthantetracarbonsäuretetraäthylester (IPATJEW, *Ж.* 30, 392; *C.* 1898 II, 660; *J. pr.* [2] 59, 543; SSOLONINA, *Ж.* 33, 735; *C.* 1902 I, 629). — Natriummalonester gibt mit Dichlorindon  $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CCl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot \text{CCl}$  in Alkohol Chlorindonmalonsäurediäthylester  $C_{16}H_{18}O_6Cl$  (Syst. No. 1342) (LIEBERMANN, *B.* 32, 262), mit 2,3-Dichlor-naphthochinon-(1,4) 3-Chlor-naphthochinon-(1,4)-malonsäure-(2)-diäthylester  $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} - \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} - \text{CCl} \end{smallmatrix}$  analog reagiert das 3,4-Dibrom-naphthochinon-(1,2) (LIE., *B.* 32, 264).

Natriummalonester gibt mit Chloroform und Natriumäthylat die Natriumverbindung des Propylentetracarbonsäure-tetraäthylesters  $(C_4H_5 \cdot O_2C)_4CH \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2842; *A.* 222, 250) und Isobutanhexacarbonsäure-hexaäthylester  $CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_3$  neben anderen Produkten (COUTELLE, *J. pr.* [2] 73, 49). Über die Einw. von Natriummalonester auf ein chloroformhaltiges Methylenchlorid vgl.: TUTIN, *Soc.* 91, 1141; *P. Ch. S.* No. 331; *C.* 1908 I, 1161. Bei der Einw. von 1,2,3-Tribrom-propan auf Natriummalonester entstehen  $[\beta$ -Brom-allyl]-malonsäurediäthylester (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 91, 821) und Bis- $[\beta$ -brom-allyl]-malonsäurediäthylester (PE., SI., *Soc.* 91, 842). Malonester

gibt mit Trichloressigsäure und Natriumäthylat das Natriumsalz des Propylentetracarbonsäure-tetraäthylesters (RUHEMANN, *B.* **29**, 1017). Aus Natriummalonester und 2.4.6-Trichlor-1.3-dinitro-benzol entsteht in alkoholisch-benzolischer Lösung [m.m'-Dichlor-o-o'-dinitro-phenyl]-malonsäurediäthylester (JACKSON, LAMAN, *Am.* **18**, 675). Natriummalonester gibt mit 2.4.6-Tribrom-1.3-dinitro-benzol in alkoholisch-benzolischer Lösung den [m-Brom-o'-p-dinitro-phenyl]-malonsäurediäthylester (JACKSON, ROBINSON, *B.* **21**, 2034; *Am.* **11**, 94, 543; JACKSON, *B.* **22**, 1232). — Bei der Einw. von Tetrachlorkohlenstoff auf Natriummalonester entstehen das Natriumsalz des Propylentetracarbonsäure-tetraäthylesters und symm. Äthantetracarbonsäuretetraäthylester (DIMROTH, *B.* **35**, 2883; DL., FEUCHTER, *B.* **36**, 2239 Anm. 5; vgl. ZELINSKY, DOROSCHESKY, *B.* **27**, 3375; BISCHOFF, *B.* **28**, 2829). Bei der Einw. von 1.1.2.2-Tetrabrom-äthan auf Natriummalonester entstehen Tribromäthylen und symm. Äthantetracarbonsäuretetraäthylester (CROSSLEY, *P. Ch. S.* No. 201). Mit Chloranil gibt Natriummalonester 3.6-Dichlor-chinon-2.5-bis-malonsäurediäthylester  $C_6O_2Cl_2[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$  (STIEGLITZ, *Am.* **13**, 38).

Natriummalonester reagiert mit Acetylchlorid in Äther unter Bildung von Acetylmalonsäurediäthylester  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  und Diacetylmalonsäurediäthylester  $(CH_3 \cdot CO)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (LANG, *B.* **20**, 1326; MICHAEL, *J. pr.* [2] **37**, 475; *Am.* **14**, 495; NEF, *A.* **266**, 112); analog verläuft die Reaktion mit Phenacetylchlorid (SCHOTT, *B.* **29**, 1986). Mit Chloracetylchlorid entsteht das Natriumsalz des Tetron- $\alpha$ -carbonsäureäthylesters  $CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot O \cdot CH_2$  (Syst. No. 2620) und eine Verbindung  $C_9H_{12}O_5$  (S.

581) (BENARY, *B.* **40**, 1080), mit  $\alpha$ -Brom-isobutyrylbromid  $\gamma, \gamma$ -Dimethyl-tetronsäure  $CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2$  (B., *B.* **40**, 1082). Bei der Einw. von Natriummalonester auf

Äthoxalylchlorid in Benzol entsteht Ketoäthantetracarbonsäureester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (KURREIN, *M.* **26**, 376). Aus Natriummalonester und Bernsteinsäuredichlorid in Benzol oder Äther bilden sich Succinyl-bis-malonsäurediäthylester  $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CO \cdot$

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  und Succinylmalonsäurediäthylester  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (SCHEIBER, *B.* **42**, 1320). Aus Natriummalonester und Camphersäuredichlorid in Benzol

entsteht Campheryl-malonsäurediäthylester  $C_9H_{14} \begin{matrix} C \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{matrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (Syst. No. 2621)

(WINZER, *A.* **257**, 299). Natriummalonester gibt mit Phthalylchlorid Phthalylmalonsäurediäthylester  $C_6H_4 \begin{matrix} C \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{matrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (Syst. No. 2621), Phthalyl-bis-malonsäurediäthylester

$C_6H_4 \begin{matrix} C[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2 \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{matrix}$  (Syst. No. 2622) und den Ester  $C_6H_4 \begin{matrix} C \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{matrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (?)

(Syst. No. 1391) (J. WISLICENUS, *A.* **242**, 23). Bei der Reaktion zwischen Natriummalonester und Acetylsalicylsäurechlorid in Äther entsteht Carbäthoxybenzotetronsäure  $C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagup \diagdown \\ O \cdot CO \end{matrix}$  neben Essigsäureäthylester (ANSCHÜTZ, *A.* **367**, 174); die Reaktion

ist auch mit analogen Säurechloriden ausführbar, z. B. mit dem Chlorid der 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (*A.*, *A.* **366**, 43).

Beispiele für Einwirkung von Oxo-Verbindungen. Beim Erhitzen von Malonester mit Polyoxymethylen und Essigsäureanhydrid auf 120–140° entsteht Propan- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (PERKIN, *B.* **19**, 1054). Die Umsetzung von Malonester mit Formaldehyd in Gegenwart von Diäthylamin führt zum Paramethylenmalonsäureester, Propan- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester und Pentan- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma, \epsilon, \epsilon$ -hexacarbonsäurehexaäthylester (BOTTOMLEY, PERKIN, *Soc.* **77**, 294; s. auch KNOEVENAGEL, *B.* **27**, 2346; HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **73**, 339; KOMPFA, *C.* **1898** II, 1169). Beim Erwärmen eines Gemenges von Malonester, Paraldehyd und Essigsäureanhydrid auf 160–170° entstehen Äthylidenmalonsäurediäthylester  $CH_3 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  und Äthyliden-bis-[malonsäurediäthylester] (KOMNENOS, *A.* **218**, 156). Die gleichen Produkte entstehen aus dem Ester und Acetaldehyd bei Verwendung von Diäthylamin als Kondensationsmittel (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2587). Aus Malonester und Benzaldehyd entsteht beim Sättigen mit Chlorwasserstoff (CLAISEN, *B.* **14**, 348) oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150–160° (CLAISEN, CRISMER, *A.* **218**, 132) oder bei der Einwirkung von Piperidin, sowie von alkoholischem Ammoniak bei Zimmer-temperatur Benzalmalonsäurediäthylester (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2591). Malonester liefert mit Zimtaldehyd in Gegenwart von Piperidin Cinnamyliden-malonsäurediäthylester (MEERWEIN, *A.* **360**, 328; vgl. indessen KNOEVENAGEL, HERZ, *B.* **37**, 4483). Salicylaldehyd kondensiert sich mit Malonester in Gegenwart von Piperidin oder alkoholischem Ammoniak zu

Cumarin-carbonsäureäthylester  $C_6H_4 \begin{cases} CH:C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ O \cdot CO \end{cases}$  (KNOEVENAGEL, B. 31, 2593).

Beim Erhitzen von Malonester mit Aceton und Essigsäureanhydrid entsteht Isopropyliden-malonsäurediäthylester  $(CH_3)_2C:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (MEYENBERG, B. 28, 785). Bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat führt die Kondensation von Aceton und Malonester zum

Dimethyl-cyclohexandion-carbonsäureäthylester  $CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$  (Syst. No. 1309)

und Dimethyl-cyclohexandion (Syst. No. 667) (STOBBE, B. 34, 1955). — Malonester gibt mit Naphthochinon-(1.2) und Natriumäthylat den Ester  $C_6H_4 \begin{cases} CO \\ C[C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2] - CH \end{cases} \cdot OH$

(Syst. No. 1458) (LIEBERMANN, B. 32, 264). Dieselbe Verbindung entsteht aus Malonester und Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in alkalischer Lösung (SACHS, CRAVERI, B. 38, 3694).

Beispiele für Einwirkung von Säureestern und Säureanhydriden. Malonester gibt beim Kochen mit Orthoameisensäureester, Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid Äthoxymethylen-malonsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (CLAISEN, HAASE, A. 297, 75). Malonester bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, wenn alles Alkali ausgeschlossen wird, unverändert; bei Gegenwart von Alkali wird C-Diacetessigester erhalten (DIECKMANN, STEIN, B. 37, 3371, 3378). Natriummalonester liefert mit Schwefelkohlenstoff eine in gelben Blättern krystallisierende Verbindung  $Na_2C_8H_{10}O_4S_2$ , vielleicht  $NaS \cdot CS \cdot CNa(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (MICHAEL, J. pr. [2] 35, 453). Bei der Einw. von Brom auf Natriummalonester, der in siedendem Schwefelkohlenstoff suspendiert ist, entsteht

$\alpha, \alpha'$ -Dithio-tetrahydrothiophen- $\beta, \beta, \beta', \beta'$ -tetracarbonsäureester  $\begin{cases} CS \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ CS \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \end{cases}$  (Syst.

No. 2622) (WENZEL, B. 33, 2041; 34, 1043). Bei der Kondensation von Malonester mit Methoxymethyl-malonsäurediäthylester entsteht Propan- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (SIMONSEN, Soc. 93, 1779, 1784). Natriummalonester gibt in Alkohol mit Äthoxymethylen-malonsäurediäthylester den Propylen- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (CLAISEN, HAASE, A. 297, 88). Aus Natriummalonester und Äthoxybenzylmalonsäurediäthylester  $C_6H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  in Alkohol entsteht  $\beta$ -Phenyl-propan- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (STAUDINGER, C. 1903 II, 943; A. 341, 111). Die Reaktion zwischen Natriummalonester und Äthoxybernsteinsäurediäthylester führt zu Propan- $\alpha, \alpha, \beta, \gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (STAUDINGER, C. 1903 II, 943; A. 341, 100). Beim Erwärmen von Malonester mit Acetontricarbonsäuretriäthylester  $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat auf  $145^\circ$  entsteht Phloroglucindicarbonsäurediäthylester (WILLSTRÄTTER, B. 32, 1285; vgl. MOORE, Soc. 65, 165; LEVOCHS, GESEVICK).

Beispiele für Anlagerung von Malonester an ungesättigte Verbindungen. Natriummalonester addiert sich leicht an die Doppelbindung von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säureestern (vgl. MICHAEL, J. pr. [2] 35, 350) und von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen (VORLÄNDER, A. 294, 273; 304, 1; 345, 158). Bei aliphatischen Verbindungen, die die Doppelbindung in  $\beta, \gamma$ - oder  $\gamma, \delta$ -Stellung zur Carbonylgruppe enthalten, tritt die Anlagerung nicht ein (vgl. MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 45, 62; BOUVEAULT, Bl. [3] 21, 1063; VORLÄNDER, A. 345, 233); ebensowenig lagert sich Natriummalonester an Äthylenderivate ohne Carbonyl an (vgl. BISCHOFF, B. 21, 2076; VORLÄNDER, C. 1899 I, 729; A. 320, 78). Malonester gibt in absolutem Alkohol mit Mesityloxyd in Gegenwart von Natriumäthylat Dimethyl-cyclo-

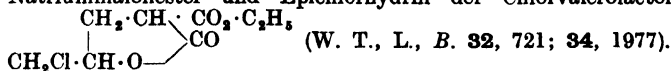
hexandion-carbonsäureäthylester  $CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2$  (Syst. No. 1309) (VORLÄNDER, A.

294, 300; KOPPPA, B. 32, 1422). In analoger Weise entsteht mit Benzalacetone Phenyl-cyclohexandion-carbonsäureäthylester (VORLÄNDER, B. 27, 2053; MICHAEL, B. 27, 2126), mit Cinnamylidenacetone Styryl-cyclohexandion-carbonsäureäthylester (VORLÄNDER, A. 294, 298; B. 36, 2339; V., GRÖBEL, A. 345, 208). Aus Natriummalonester und Crotonsäureäthylester entsteht ein Produkt, aus welchem alkoholische Kalilauge  $\beta$ -Methyl-glutarsäure abspaltet (AUWERS, B. 24, 308; AUWERS, KÖBNER, v. MEYENBURG, B. 24, 2888). Aus Natriummalonester und Sorbinsäureäthylester entsteht ein Produkt, das, verseift und auf  $160^\circ$  erhitzt, 3-Methyl-hepten-(4)-disäure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  liefert (VORLÄNDER, WEISSHEIMER, SPONNAGEL, A. 345, 228). Beim Behandeln von Natriummalonester mit Acetacrylsäureäthylester entsteht  $\delta$ -Oxo-pentan- $\alpha, \alpha, \beta$ -tricarbonsäure-triäthylester  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (EMERY, J. pr. [2] 53, 311). Aus Natriummalonester und Zimtsäureäthylester erhält man  $\beta$ -Phenyl-propan- $\alpha, \alpha, \gamma$ -tricarbonsäure-triäthylester  $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (MICHAEL, Am. 9, 115; J. pr. [2] 35, 350; RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1014). Mit  $\beta$ -Benzylidenpropionsäureäthylester liefert Natriummalonester ein Produkt, das bei der Verseifung in die Tricarbonsäure  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$  übergeht (VORLÄNDER, STRUNCK, A. 345, 237).

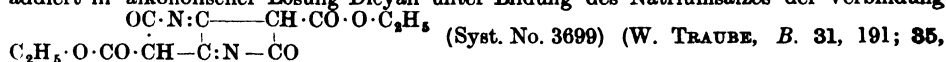
Aus  $\beta$ -Styryl-acrylsäuremethylester und Natriummalonester entsteht ein Produkt, das, verseift und dann zum Schmelzen erhitzt,  $\beta$ -Styryl-glutarsäure  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CO_2H)_2$  liefert (VORLÄNDER, B. 36, 2340; VORLÄNDER, GRÖBEL, A. 345, 213). Natriummalonester reagiert mit Fumarsäurediäthylester unter Bildung von Propan- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (AUWERS, KÖBNER, v. MEYENBURG, B. 24, 2889; STAUDINGER, A. 341, 100); einen analog zusammengesetzten Ester ( $Kp_{15}$ : 198–210°) gewinnt man aus Malonsäurediäthylester und Fumarsäuredimethylester in Gegenwart von Diäthylamin (KNOEVENAGEL, MOTTEK, B. 37, 4465). — Natriummalonester gibt mit Tetralsäureäthylester  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -propylen- $\alpha,\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure-triäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (FEIST, A. 345, 82, 109), analog mit Phenylpropionsäureäthylester  $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -propylen- $\alpha,\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure-triäthylester (MICHAEL, J. pr. [2] 49, 22; RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1015). Aus Natriummalonester und Acetylendicarbonsäurediäthylester entsteht ein Produkt, das bei der Verseifung Aconitsäure gibt (MICHAEL, J. pr. [2] 49, 20).

Reaktion mit Äthylenoxyd u. dgl. Natriummalonester vereinigt sich in Alkohol bei 40–50° mit Äthylenoxyd zu einem schwer löslichen Natriumsalz, aus welchem durch Säuren der Butyrolactoncarbonsäureäthylester  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  abgeschieden wird

(W. TRAUBE, LEHMANN, B. 32, 720; B. 34, 1976). In analoger Weise entsteht aus Natriummalonester und Epichlorhydrin der Chlorvalerolactoncarbonsäureester



Beispiele für Reaktionen des Malonesters mit organischen Stickstoffverbindungen. Mit wäbr. Methylaminlösung entsteht Malonsäure-bis-methylamid (FREUND, B. 17, 134), beim Kochen mit Anilin Malonsäuredianilid (FREUND, B. 17, 134). Natriummalonester reagiert mit Chloralammoniak unter Bildung von 2,6-Dioxy-1,4-dihydro-pyridin-carbonsäure-(4,4)-diäthylester (ZVERGER, M. 24, 740). Malonester liefert mit Diphenylformamidin  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:N \cdot C_6H_5$  im geschlossenen Rohr bei 150° Anilinomethylen-malonsäure-äthylester-anilid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 1654) (DAINS, B. 35, 2506). Malonester gibt mit salzsaurem Benzamidin in Gegenwart von Natriumalkoholat 2-Phenyl-4,6-dioxy-pyrimidin (PINNER, B. 41, 3517). Natriummalonester addiert in alkoholischer Lösung Dicyan unter Bildung des Natriumsalzes der Verbindung



Beim Einleiten von Dicyan in eine alkoholische, mit wenig Natriumäthylat versetzte Malonesterlösung entsteht, wenn man die Lösung stark kühlt, [Imino-cyan-methyl]-malonsäurediäthylester  $NC:C(NH) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (W. TRAUBE, B. 31, 2946; W. TRAUBE, HOEPNER, A. 332, 118). Natriummalonester gibt in Alkohol mit Harnstoff Barbitursäure (MICHAEL, J. pr. [2] 35, 456) und mit Thioharnstoff Thiobarbitursäure (MICHAEL, J. pr. [2] 35, 456; 49, 38). Aus Malonester und Guanidin

bildet sich Malonylguanidin  $NH:C(NH) \cdot NH$  (W. TRAUBE, B. 26, 2553). Natriummalonester liefert in Alkohol mit Phenylisocyanat Methantricarbonsäure-diäthylester-monoanilid

(Phenylcarbaminy-malonsäurediäthylester)  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (MICHAEL, J. pr. [2] 35, 451; B. 38, 32; DIECKMANN, HOPPE, STEIN, B. 37, 4635), mit Phenylseñöl Phenylthiocarbaminy-malonsäurediäthylester  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (M., J. pr. [2] 35, 450).

— Malonester liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Natriumalkoholat Phenyldioxy-pyrazolidin  $C_6H_5 \cdot N < \begin{array}{c} CO-CH_2 \\ NH-CO \end{array}$  (CONRAD, ZART, B. 39, 2283). — Gibt man zu einer alkoholischen Lösung von Malonester eine Lösung von krystallisiertem Natriumacetat in 62%igem Alkohol und dann unter Eiskühlung eine salzsaure Lösung von Benzoldiazoniumchlorid, so erhält man einen Ester, der bei der Verseifung mit Kalilauge das Phenylhydrazon der Mesoxalsäure  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H)_2$  liefert (R. MEYER, B. 24, 1241). Bringt man Natriummalonester in alkoholischer Lösung mit einer Lösung von trockenem Benzoldiazoniumchlorid in Alkohol zusammen, so erhält man den Formazylcarbonsäureäthylester  $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (v. PECHMANN, B. 25, 3184).

Beispiele für Reaktionen des Malonesters mit metallorganischen Verbindungen. Bei der Einw. von Zinkdimethyl oder Zinkdiäthyl auf Malonester entsteht Phloroglucindicarbonsäurediäthylester (LANG, B. 19, 2938; vgl. MOORE, Soc. 85, 165). Bei der Einw. der äquimolekularen Menge eines Alkylmagnesiumhalogenids auf Malonsäurediäthylester reagiert zunächst die  $CH_2$ -Gruppe unter Bildung von  $IMg \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ ; erst bei einem Überschuß der Organomagnesiumverbindung reagieren die Estergruppen und es entstehen bitertiäre Glykole  $R_3C(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)R_3$  bzw. ungesättigte Alkohole  $R_3C(OH) \cdot$

CH:CR<sub>2</sub> (MEUNIER, *C. r.* **137**, 715; *Bl.* [3] **29**, 1177; vgl. VALEUR, *C. r.* **132**, 833). Die Reaktion zwischen Malonester und Phenylmagnesiumbromid führt zu Diphenyl-phenacyl-carbinol  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$  (DILTHEY, LAST, *B.* **37**, 2640).

Spaltung von Malonester durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* **149**, 236.

#### *Metallverbindungen des Malonsäureesters.*

Mononatriummalonsäurediäthylester, „Natriummalonester“  $NaC_7H_{11}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(O \cdot Na) \cdot O \cdot C_2H_5$  (MICHAEL, *J. pr.* [2] **37**, 496; **46**, 194; NEF, *A.* **280**, 264; HALLER, MÜLLER, *C. r.* **139**, 1184; *A. ch.* [8] **15**, 294; vgl. indessen VORLÄNDER, *B.* **36**, 268). *B.* Durch Einw. von Natrium auf Malonsäurediäthylester bei gewöhnlicher Temperatur oder auf dem Wasserbade (CONRAD, *A.* **204**, 129; vgl. dazu NEF, *A.* **266**, 113; MICHAEL, *J. pr.* [2] **45**, 194; CONRAD, GAST, *B.* **31**, 1339). Man läßt Natriumamid in der Kälte auf Malonsäurediäthylester in Benzol einwirken und erwärmt das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade (MEUNIER, DESPARMET, *C. r.* **144**, 276; *Bl.* [4] **1**, 344). — *Darst.* Durch Eintragen einer 10%igen alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester (CONRAD, *A.* **204**, 129). Man trägt in eine Lösung von  $\frac{1}{10}$  At.-Gew. Natrium in möglichst wenig absolutem Alkohol etwas mehr als die für 1 Mol.-Gew. berechnete Menge Malonsäurediäthylester ein, die in der fünffachen Menge trockenem Äther gelöst ist (VORLÄNDER, STAUDINGER, *A.* **345**, 218). Man gewinnt den Natriummalonester unter Ausschluß von Alkohol, wenn man 0,4 g Natrium unter Ligroin zu Scheiben preßt und sofort ein Gemisch von 5 ccm Malonsäurediäthylester und 25 ccm trockenem Benzol hinzugibt (GABRIEL, COLMAN, *B.* **42**, 1244). — Weiße glänzende Nadeln (CONRAD, *A.* **204**, 130). Über den Zustand in alkoholischer Lösung vgl.: BECKMANN, SCHLEBS, *A.* **289**, 85; VORLÄNDER, v. SCHILLING, *B.* **32**, 1876; VORLÄNDER, *B.* **36**, 269. Refraktion und Dispersion in absolut-alkoholischer Lösung: HALLER, MÜLLER, *C. r.* **139**, 1183; *A. ch.* [8] **15**, 291. Leitfähigkeit: VORLÄNDER, *B.* **36**, 272. Natriummalonester gibt in Benzol mit Chloressigsäureäthylester (PAAL, *B.* **39**, 1436; PAAL, KÜHN, *B.* **39**, 2860) oder mit Acetylchlorid (P., K., *B.* **39**, 2861) eine kolloidale Lösung von Natriumchlorid; mit Bromessigsäureäthylester, Acetylbromid oder  $\omega$ -Brom-acetophenon entstehen in analoger Weise kolloidale Lösung von Natriumbromid (PAAL, KÜHN, *B.* **39**, 2863; vgl. dazu ferner PAAL, ZAHN, *B.* **42**, 277, 291). —  $Ca(C_7H_{11}O_4)_2$ . *B.* Aus Calciumfeilspänen und Malonsäurediäthylester (ERDMANN, VAN DER SMISSEN, *A.* **361**, 67). Gelbes Pulver. Unlöslich in warmem Äther und Ligroin, sonst leicht löslich. —  $Al(C_7H_{11}O_4)_3$ . *B.* Beim Erwärmen von amalgamiertem Aluminium mit Malonsäurediäthylester (TISCHTSCHENKO, *Ж.* **31**, 739; *C.* **1900** I, 12). Aus Malonsäurediäthylester in Petroläther mittels Aluminiumchlorids (LEUCHS, GESERICK, *B.* **41**, 4176). Nadeln (aus Benzol). Prismen (aus Äther oder Petroläther). F: 94–95° (Ti.), 97–98° (L., G.). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Aceton und Alkohol, unlöslich in Wasser (L., G.). Wird weder von Säuren noch von Alkalien zersetzt (L., G.).

#### *Additionelle Verbindungen des Malonsäureesters.*

$2C_7H_{11}O_4 + MgBr_2$ . F: 135° (MENSCHUTKIN, *C.* **1906** I, 649, 1328). —  $4C_7H_{11}O_4 + MgI_2$ . F: 115° (ME.). —  $C_7H_{11}O_4 + AlCl_3$  (WALKER, SPENCER, *Soc.* **85**, 1108). —  $C_7H_{11}O_4 + 2SbCl_5$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* **35**, 1121).

#### *Umwandlungsprodukte des Malonsäurediäthylesters, deren Konstitution ungewiß ist.*

Verbindung  $C_{18}H_{18}O_{11}$ . *B.* Bei der Einw. von Natrium auf Malonsäurediäthylester bei 70–90° in sehr geringer Menge, neben Acetontricarbonsäuretriäthylester, Essigsäureäthylester und Alkohol (WILLSTÄTTER, *B.* **32**, 1281). — Hellgelbe rechteckige Blättchen oder kurze gekreuzte Nadelchen. F: 178°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Eisessig; fast unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braunrot.

Verbindung  $C_{13}H_{14}O_8^1$ . *B.* Beim Erhitzen von Malonsäurediäthylester mit Natrium auf 145°, neben Phloroglucindicarbonsäurediäthylester (BALLY, *B.* **21**, 1767; MOORE, *Soc.* **85**, 165). — F: 168–170°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Oxazomalonsäure  $C_5H_6O_5N_2 = O \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} C(CO_2H)_2$  (?). Zur Konstitution vgl. W. TRAUBE, *A.* **300**, 104. *B.* Durch Einleiten von NO in die mit Natriumäthylat versetzte Lösung von Malonsäurediäthylester und Verseifen des Produktes durch Natronlauge (TRAUBE, *B.* **28**, 1795). —  $Na_2C_5O_5N_2 + 2H_2O$ . Stark glänzende Nadelchen. Verpufft beim Erhitzen.

<sup>1</sup> In einer nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] erschienenen Arbeit identifizieren LEUCHS und SIMON (*B.* **44**, 1875, 1884) die Verbindung  $C_{13}H_{14}O_8$  mit der voranstehenden Verbindung  $C_{18}H_{18}O_{11}$ .

Unlöslich in Alkohol. —  $\text{BaC}_2\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Blättchen. Verpufft beim Erhitzen.

Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Br}_2\text{Mg} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{Br}) \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{MgBr} (?)$ . B. Aus einer Auflösung von 2 At.-Gew. Brom und 1 At.-Gew. Magnesium in Äther mittels Malonsäurediäthylesters (AHRENS, STAPLEB, B. 38, 3266). — Weißes Pulver. Sintert bei  $124^\circ$ . Schmilzt bei  $128-129^\circ$ .

Dicarbonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{12}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Der Diäthylester (s. u.) entsteht beim Behandeln von Natriummalsäurediäthylester mit einem Gemisch von Äthyljodid und Isobutyljodid; man verseift durch alkoholische Kalilauge auf dem Wasserbade (BALLO, B. 14, 335). — Krystalle. F:  $129^\circ$ . Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Diäthylester  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{12}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Flüssig. Kp:  $247-250^\circ$  (BALLO, B. 14, 336). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ . B. Bei der Einw. von Natriummalsäurediäthylester auf 1,3-Dibrom-2,2-dimethyl-propan (IPATJEW, ZH. 34, 352; C. 1902 II, 106). — F:  $105-105,5^\circ$ . Leicht löslich in Alkalien. — Entfärbt Permanganatlösung. Gibt mit Brom eine Verbindung vom Schmelzpunkt  $127-128^\circ$ .

Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ <sup>1)</sup>. B. Aus Chloracetylchlorid und Natriummalsäurediäthylester in Äther (BENARY, B. 40, 1081). — Nadeln (aus Äther). F:  $91-92^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Benzol, Alkohol, Chloroform, schwer in Äther. — Geht beim Aufbewahren in

$\text{OC}-\text{CH}-\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$

Tetron- $\alpha$ -carbonsäureäthylester  $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO}$  über. Gibt beim Kochen mit Baryt-

wasser das tetron- $\alpha$ -carbonsäure Barium. Reagiert mit Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Abspaltung von Äthylalkohol.

Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$ . B. Durch Einw. von Ammoniak auf die gekühlte Lösung der Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  in Alkohol (BENARY, B. 40, 1082). — Weißes Krystallpulver (aus Alkohol). F:  $243^\circ$  (Zers.). Schwer löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5\text{N}$ . B. Aus der Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  und Hydroxylamin (BENARY, B. 40, 1082). — Weiße Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F:  $180^\circ$  (Zers.). Schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Färbt sich in Wasser oder Alkohol mit Eisenchlorid blauviolett. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte.

Verbindung  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ . B. Aus der Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  und Phenylhydrazin (BENARY, B. 40, 1081). — Weißes Krystallpulver (aus Chloroform + Petroläther), Nadeln (aus Wasser). F:  $188-189^\circ$  (Zers.). Schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Petroläther, leichter in Chloroform. — Die Lösung in Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt. Löslich in Natronlauge unter Bräunung.

**Äthyl-propyl-ester der Malonsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Flüssig. Kp:  $211^\circ$  (korr.); D<sub>4</sub>: 1,04977; Ausdehnung: WIENS, A. 253, 299.

**Dipropylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Malonsäure und Propylalkohol mit Chlorwasserstoff (WIENS, A. 253, 289). Aus malonsaurem Silber mit Propyljodid (W.). — Kp<sub>770,3</sub>:  $228-229^\circ$  (SCHIFF, Ph. Ch. 1, 381); Kp:  $228,3^\circ$  (korr.) (W., A. 253, 299). D<sub>4</sub>: 1,02705; Ausdehnung: W., A. 253, 299. Spezifische Wärme: SCH., Ph. Ch. 1, 381, 389.

**Di-n-butylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Flüssig. Kp:  $251,5^\circ$  (korr.); D<sub>4</sub>: 1,0049; Ausdehnung: WIENS, A. 253, 299.

**Di-akt.-amylester** (vgl. Bd. I, S. 385)  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . D<sub>4</sub>: 0,9657 (WALDEN, Ph. Ch. 55, 11). Drehungsvermögen: W., ZH. 30, 767; C. 1899 I, 327. Rotationsdispersion: W., Ph. Ch. 55, 11.

#### Gemischtes Anhydrid der Malonsäure und Ameisensäure.

**Ameisensäure-malonsäure-anhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5 = \text{OHC} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CHO}$ . Zur Konstitution vgl.: STAUDINGER, BEREZA, B. 41, 4462. B. Man löst Kohlensuboxyd in flüssiger

<sup>1)</sup> Nach dem für die 4. Auflage geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] geben ANSCHÜTZ (B. 45, 2376) und BENARY (B. 45, 3682) der Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  die heterocyclische Formel

$\text{OC}-\text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$

Entsprechend sind den drei folgenden Verbindungen die heterocyclischen

$\text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$        $\text{OC}-\text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$        $\text{OC}-\text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$

Formeln  $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{NH}$        $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$        $\text{H}_2\text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  zuzuerteilen.

schwefliger Säure bei  $-40^\circ$  bis  $-50^\circ$ , gibt wasserfreie Ameisensäure hinzu und läßt das Ganze im Bombenrohr bei  $0^\circ$  stehen (DIELS, LALIN, B. 41, 3430). — Blättchen (D., L.). F: ca.  $78^\circ$  (D., L.). Schwer löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, sonst meist leicht löslich (D., L.). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren (D., L.). Läßt sich am besten aus Methylal + Petroläther umkrystallisieren (D., L.). — Zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd, Kohlendioxyd, Kohlensuboxyd, Malonsäure und Ameisensäure (D., L.).

#### Chlorwasserstoff-Derivate der Malonsäure.

**Malonsäure-monochlorid**  $C_3H_3O_3Cl = HO_2C \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Malonsäure und 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid in siedendem absolutem Äther (STAUDINGER, OTT, B. 41, 2211). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther oder aus Schwefelkohlenstoff). Schmilzt unscharf bei  $65^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, sehr wenig in Petroläther, Schwefelkohlenstoff. — Empfindlich gegen Wasserdampf. Zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich. Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Chlorwasserstoff, Kohlendioxyd, Acetylchlorid und harzigen Produkten. Gibt mit Anilin Malonanilidsäure.

**Malonsäure-methylester-chlorid**  $C_4H_5O_3Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot COCl$ . Geht bei  $125^\circ$  bis  $130^\circ$  in die Verbindung  $C_{11}H_9O_8$  über (LEUCHS, B. 39, 2643).

Verbindung  $C_{11}H_9O_8$ . B. Aus Malonsäuremethylesterchlorid bei  $125-130^\circ$  (LEUCHS, B. 39, 2643). — Halbkugelförmige Krystallaggregate (aus Methylalkohol). F:  $184-185^\circ$  (korr.).

**Malonsäure-äthylester-chlorid**  $C_5H_7O_3Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Man versetzt Malonsäuremonoäthylester unter Kühlung tropfenweise mit einem geringen Überschuß von Thionylchlorid und erwärmt zum Schluß auf  $40^\circ$  (MARGUERY, Bl. [3] 33, 546). — Flüssigkeit von stechendem, unangenehmem Geruch.  $Kp_{13}$ :  $68-70^\circ$  (M.);  $Kp_{15}$ :  $71^\circ$  (BÖHRINGER & SÖHNE, D. R. P. 193447; C. 1908 I, 1000). Siedet unter gewöhnlichem Druck bei  $170-180^\circ$  unter Zersetzung (M.). — Gibt beim 1-stündigen Erhitzen auf  $125-130^\circ$  die Verbindung  $C_{13}H_{11}O_8$  (s. u.) und ein in Alkalien leicht lösliches rotes Pulver (LEUCHS, B. 39, 2642). Geht an feuchter Luft in Malonsäure über (M.).

Verbindung  $C_{13}H_{11}O_8$ . B. Aus Malonsäureäthylesterchlorid bei  $125-130^\circ$  (LEUCHS, B. 39, 2642). — Citronengelbe Prismen (aus Methylalkohol). F:  $178-180^\circ$  (korr.). Unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in Äther und Wasser, ziemlich leicht in warmem Benzol, Alkohol, Essigester, Eisessig, leicht in Aceton und Chloroform mit grüngelber Fluoreszenz. Löslich in Ammoniak und Alkalien.

**Malonsäure-dichlorid, Malonylchlorid**  $C_3H_2O_3Cl_2 = ClOC \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus Malonsäure und Thionylchlorid auf dem Wasserbade (AUGER, A. ch. [6] 22, 347; ASHER, B. 30, 1022). Aus Kohlensuboxyd und verflüssigtem wasserfreien Chlorwasserstoff (DIELS, WOLF, B. 39, 696). — *Darst.* Man erwärmt 50 g Malonsäure mit 160 g Thionylchlorid 2 Tage auf  $40^\circ$ , dann 6 Stunden auf  $60^\circ$  und destilliert schließlich im Vakuum (STAUDINGER, BEREZA, B. 41, 4463). — Flüssig.  $Kp_{27}$ :  $58^\circ$  (AUGER). — Gibt in Äther oder Essigester mit Silberoxyd, Bleioxyd, Zinkoxyd sowie mit malonsaurem oder oxalsurem Silber Kohlensuboxyd (Str., B.). Einwirkung auf Pyridin: EINHORN, A. 359, 152.

#### Ammoniakderivate der Malonsäure.

**Propanamidsäure, Malonsäuremonoamid, Malonamidsäure**  $C_3H_5O_3N = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Rhombisch bipyramidal (HAUSHOFER, Z. Kr. 6, 126; J. 1881, 701).

**Malonsäure-äthylester-amid, Malonamidsäure-äthylester**  $C_4H_7O_3N = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von salzsaurem Carbäthoxyacetiminöthyläther (PINNER, B. 28, 479; DE MOUILLPIED, RULE, Soc. 91, 179). — Nadeln (aus Aceton). F:  $50^\circ$  (P.). Äußerst leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (P.). — Gibt beim Behandeln mit Hydroxylaminhydrochlorid und Sodaaugung oder Ammoniak Malonsäuremonoamidoxim (SCHIFF, A. 321, 361). Liefert mit Natriumäthylat in Benzol N-[Carboxyacetyl]-malonamid (s. S. 583) (DE M., R.). Beim Erhitzen mit Urethan und alkoholischem Natriumäthylat entsteht Barbitursäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 171294; C. 1906 II, 387).

**Propandiamid, Malonsäurediamid, Malonamid**  $C_3H_4O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Abdampfen von Malonsäuredimethylester (OSTERLAND, B. 7, 1287) oder Malonsäurediäthylester mit wäßr. Ammoniak (VAN'T HOFF, J. 1875, 528). Aus Kohlensuboxyd und Ammoniak in Äther (DIELS, WOLF, B. 39, 696). — *Darst.* Man läßt 150 ccm wäßriges Ammoniak (D: 0,925) auf 50 g Malonsäurediäthylester im verschlossenen Gefäß 1 bis 2 Tage einwirken (FREUND, B. 17, 133). Durch 5-tägige Einw. von 20 ccm eines bei  $0^\circ$  gesättigten alkoholischen Ammoniaks auf 3 g Malonsäurediäthylester im geschlossenen Rohr

bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, DILTHEY, *B.* 35, 846). — Ist dimorph. Die labile, tetragonale Modifikation scheidet sich bei der Bildung des Diamids langsam aus, wird auch bisweilen durch Krystallisation einer etwas übersättigten alkoholischen oder wäßr. Lösung erhalten; die stabile, monoklin prismatische Modifikation bildet sich durch langsames Verdunsten einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung (KEITH, *Z. Kr.* 19, 288). Zur Frage der Existenz einer weiteren labilen Krystallmodifikation vgl. WALLERANT, *C. r.* 143, 555. F: 170° (VAN'T HOFF, *J.* 1875, 528). Unlöslich in absolutem Alkohol und Äther (OSTERLAND). Löslich bei 8° in 12 Tln. Wasser (HENRY, *C. r.* 100, 944; *J.* 1885, 1333). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 358,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 264). — Gibt mit Natriumnitrit in Essigsäure (CONRAD, SCHULZE, *B.* 42, 731) oder mit Nitrosylchlorid Isonitrosomalonomid (WHITLEY, *Soc.* 77, 1040). Liefert bei der aufeinander folgenden Behandlung mit Brom und mit Kalilauge Hydantonsäure  $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (WEIDEL, ROITNER, *M.* 17, 188). Gibt in Methylalkohol mit 2 Mol.-Gew. Natriummethylat und 2 Mol.-Gew. Methyljodid Methylmalonsäure-diamid  $CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$  (CONRAD, SCHULZE, *B.* 42, 729), in Alkohol mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 2 Mol.-Gew. Äthyljodid Äthylmalonsäure-diamid (C., SCH.; H. MEYER, *M.* 28, 5) und mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 2 Mol.-Gew. o-Nitro-benzylchlorid o-Nitro-benzylmalonsäure-diamid (C., SCH.). Durch Einw. von Furfuröl und Natriumäthylat auf Malonomid entsteht Furyliden-malonomid  $C_4H_2O \cdot CH : C(CO \cdot NH_2)_2$  (HÄVCK, *B.* 28, 2255). Mit Salicylaldehyd entsteht Cumarincarbonsäureamid  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} O \\ \diagup \\ CH : C \end{matrix} \cdot CO \cdot NH_2$  (MERCK, D. R. P. 172724; *C.* 1906 II, 724). Liefert

beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. Anilin Malonsäure-dianilid, beim Erhitzen mit einem Mol.-Gew. Anilin auf 200–220° Malonsäure-amid-anilid  $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  (FREUND, *B.* 17, 134). Gibt mit Kupfersalzen und Kalilauge eine intensive Rotfärbung (SCHIFF, *B.* 29, 302; *A.* 299, 252). —  $HgC_2H_4O_4N_2$ . *B.* Beim Eintragen von Quecksilberoxyd in eine warme, konz. wäßr. Lösung des Amids (F., *B.* 17, 133). Amorphes Pulver. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure.

Verbindung  $C_6H_{10}O_4N_2 = CH_2 \cdot \begin{matrix} O \\ \diagup \\ CH : C \end{matrix} \cdot \begin{matrix} O \\ \diagup \\ CH : C \end{matrix} \cdot \begin{matrix} CO \cdot NH_2 \\ CO \cdot NH_2 \end{matrix}$  (?). *B.* Durch Auflösen von Malonomid in warmer Formaldehydlösung und Eindunsten der Lösung im Vakuum (SCHIFF, *A.* 316, 243). — Glasartige hygroskopische Masse. Erweicht in der Wärme und zersetzt sich bei hoher Temperatur. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Entwickelt mit Kalilauge in der Kälte Ammoniak. Beim Fällen der wäßr. Lösung mit neutralem Mercurinitrat unter Einhaltung neutraler Reaktion entstehen die Mercuride  $Hg(C_2H_4O_4N_2)_2$ ,  $HgC_2H_4O_4N_2$  und  $Hg_2(C_2H_4O_4N_2)_2$ . Gibt die Biuretreaktion.

*N*-[Carboxyacetyl]-malonomid  $C_6H_4O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Malonsäure-äthylester in Benzol, das ein At.-Gew. Natrium mit der berechneten Menge Alkohol gelöst enthält (DE MOULPIED, RULE, *Soc.* 91, 179). — Krystallpulver (aus wäßr. Methylalkohol). Leicht löslich in heißem Methylalkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser. Leicht löslich in Sodalösung. — Verbrennt beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne zu schmelzen.

**Malonsäure-äthylester-iminoäthyläther, Carbäthoxy-acetiminoäthyläther**  
 $C_6H_{10}O_4N = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei langsamem Einleiten von Chlorwasserstoff unter Kühlung in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäureäthylester und 1 Mol.-Gew. Alkohol (PINNER, *B.* 26, 478; REITTER, WEINDEL, *B.* 40, 3359). — Öl (P.). —  $C_6H_{10}O_4N + HCl$ . Glasglänzende Prismen. Besitzt einen angenehmen Geruch (R., W.). F: 102° (Zers.) (P.). Zerfällt beim Erwärmen in Äthylchlorid und Malonamidessigsäureäthylester (P.). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht Malonsäure-amid-amidin  $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$  (P.). Gibt bei der Einw. von Alkohol  $\beta, \beta$ -Diäthoxy-acrylsäure-äthylester (R., W.).

**Propannitrilsäure, Malonsäuremononitril, Cyanessigsäure**  $C_3H_3O_2N = NC \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Chloressigsäureäthylester mit einer wäßr. Lösung von Kaliumcyanid (KOLBE, *A.* 181, 348; FINKELSTEIN, *A.* 183, 339; MEVES, *A.* 143, 201). Beim Erhitzen von Oximinobernsteinsäure vom Schmelzpunkt 126° mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° (CRAMER, *B.* 24, 1208). Beim Schmelzen von Oximinobernsteinsäure vom Schmelzpunkt 88° oder bei gelindem Erwärmen ihrer konz. wäßr. Lösung (CRAMER, *B.* 24, 1207). Durch Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf das Kaliumsalz des  $\beta, \beta$ -Dinitro-propionsäurenitrils  $NC \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2)_2$  (MEISENHEDER, SCHWARZ, *B.* 39, 2551). — *Darst.* Man neutralisiert 10 Tle. Chloressigsäure in 20 Tln. Wasser allmählich genau mit Natriumdicarbonat, trägt in die Lösung 7 Tle. gepulvertes Kaliumcyanid in mehreren Portionen bei der Temperatur

des siedenden Wasserbades ein, kühlt nach beendigter Reaktion auf  $0^\circ$  ab und fügt die zur Bindung des vorhandenen Alkalis nötige Menge (1,2 Tle.) Salzsäure (D: 1,18) hinzu; man saugt das Kaliumchlorid ab und verdunstet das Filtrat im Vakuum (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 439; *Bl.* [3] 25, 593; vgl. dazu PHELPS, TILLOTSON, *C.* 1908 II, 1248, 1249). Zur Darstellung reiner Cyanessigsäure wird der innerhalb  $4/_{10}$  Grad siedende Cyanessigsäureäthylester mit dem doppelten Volum Wasser und etwas Salpetersäure bei etwa  $60^\circ$  verseift (PHELPS, TILLOTSON, *C.* 1908 II, 1248).

Zerfließliche Krystalle (PHELPS, TILLOTSON, *C.* 1908 II, 1248). F:  $69-70^\circ$  (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 441),  $69^\circ$  (MEISENHEIMER, SCHWARZ, *B.* 39, 2551),  $66,1-66,4^\circ$  (kort.) (PHE., *Tr.*, *C.* 1908 II, 1248),  $65-66^\circ$  (HENRY, *C. r.* 104, 1621). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $3,7 \times 10^{-3}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 178). Leitfähigkeit unvollständig neutralisierter Lösungen: BRUNI, *Z. El. Ch.* 14, 704, 732. Leitfähigkeit in alkoholischer Lösung: GODLEWSKI, *C.* 1904 II, 1275. — Zerfällt beim Erhitzen auf  $165^\circ$  in Kohlendioxyd und Acetonitril (VAN'T HOFF, *B.* 7, 1382). Bei der Elektrolyse von cyanessigsäurem Kalium in wäbr. Lösung entsteht am positiven Pol neben anderen Produkten Bernsteinsäuredinitril (MOORE, *B.* 4, 520). Durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure zerfällt Cyanessigsäure in Essigsäure und Blausäure, die sofort in Ammoniak und Ameisensäure übergeht (WHEELER, *Z.* 1867, 69). Cyanessigsäure gibt mit Brom in ätherischer oder wäbr. Lösung Dibromacetamid neben einer bei  $86^\circ$  schmelzenden Verbindung (STEINKOPF, *B.* 38, 2695). Liefert mit Hydroxylamin Malonsäure-monoamidoxim  $H_2N \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (MODEEN, *B.* 27 Ref., 261). Kalilauge wirkt erst beim Kochen auf Cyanessigsäure ein und verseift sie zu Malonsäure (KOLBE, *A.* 131, 348). Auch beim Erwärmen mit konz. Salzsäure entsteht Malonsäure (VAN'T HOFF, *B.* 7, 1383; MEISENHEIMER, SCHWARZ, *B.* 39, 2551). Einw. von Quecksilbernitrat-Lösung: ANGELICO, *R. A. L.* [5] 10 I, 478. Veresterung mit Äthylalkohol: PHELPS, TILLOTSON, *C.* 1908 II, 1248. Gibt beim Erhitzen mit Acetaldehyd im geschlossenen Rohr auf  $90-95^\circ$   $\alpha$ -Cyan-crotonsäure (FIQUET, *Bl.* [3] 7, 767). Liefert mit Isovaleraldehyd in Gegenwart von Piperidin  $\delta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan- $\alpha$ -penten- $\alpha$ -carbonsäure und  $\beta$ -Isobutyl- $\alpha$ - $\gamma$ -dicyan-propan- $\alpha$ - $\gamma$ -dicarbonsäure (KNOVENAGEL, *D. R. P.* 156560; *C.* 1905 I, 56). Beim Erhitzen mit Crotonaldehyd entsteht  $\alpha$ -Cyan-sorbinsäure  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$  (HAERDTL, *M.* 26, 1393), mit Benzaldehyd  $\alpha$ -Cyan-zimtsäure (FIQUET, *Bl.* [3] 7, 11; *A. ch.* [6] 29, 442). Entsprechende Produkte entstehen bei der Umsetzung von Cyanessigsäure mit den drei Nitrobenzaldehyden, den drei Toluylaldehyden und dem Zimtaldehyd (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 473). Cyanessigsäure verbindet sich mit Cyclohexanon in Gegenwart von

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$   
Piperidin zu Cyclohexenyl-cyanessigsäure  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot \ddot{C}H$  (HARDING, HAWORTH,

PERKIN, *Soc.* 93, 1958). Reagiert mit Cyanamid unter Bildung von cyanessigsäurem Harnstoff (BAUM, *B.* 41, 526; vgl. BAYER & Co., *D. R. P.* 151597; 167138; *C.* 1904 II, 69; 1906 I, 797). Liefert mit Methylcyanamid in Äther symm. Cyanacetylmethyl-harnstoff  $NC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$  und cyanessigsäuren Methylharnstoff (BAUM, *B.* 41, 525, 526; vgl. BAYER & Co., *D. R. P.* 167138; *C.* 1906 I, 797). Kondensiert sich mit Urethan bei Anwesenheit von Essigsäureanhydrid zu Cyanacetyl-urethan  $NC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (CONRAD, SCHULZE, *B.* 42, 742). Gibt mit Harnstoff cyanessigsäuren Harnstoff (BAUM, *B.* 41, 528). Reagiert mit Harnstoff in Gegenwart von Acetanhydrid unter Bildung von Cyanacetylharnstoff (BAUM, *B.* 41, 530; BAYER & Co., *D. R. P.* 175415; *C.* 1906 II, 1590), mit symm. Dimethyl-harnstoff unter Bildung von Cyanacetyldimethylharnstoff (BAUM, *B.* 41, 530; BAYER & Co., *D. R. P.* 175415; *C.* 1906 II, 1590). Die Vereinigung von Cyanessigsäure mit Harnstoff zu Cyanacetylharnstoff kann auch durch Phosphoroxychlorid bewirkt werden (W. TRAUBE, *B.* 33, 3043), die mit Methylharnstoff zu Cyanacetylmethylharnstoff durch Phosphoroxychlorid in Pyridinlösung (W. TRAUBE, *B.* 33, 3047); dagegen entsteht aus Cyanessigsäure und symm. Dimethyl-harnstoff in Pyridin bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid 1,3-Dimethyl-4-amino-2,6-dioxy-pyrimidin (W. TRAUBE, *B.* 33, 3052). Physiologische Wirkung: FIQUET, *C. r.* 130, 942.

$KC_2H_3O_2N$ . Zerfließlich (MEVES, *A.* 143, 202). —  $Cu(C_2H_3O_2N)_2$ . Grüne Nadeln (M.). —  $AgC_2H_3O_2N$ . Gelber, leicht zersetzlicher Niederschlag (M.). —  $Ba(C_2H_3O_2N)_2$ . Krystallinisch (M.). —  $Zn(C_2H_3O_2N)_2$ . Undeutliche Krystalle (M.). —  $Hg(C_2H_3O_2N)_2 + 2HgO$ . Weißes Pulver (M.). —  $Pb(C_2H_3O_2N)_2 + H_2O$ . Spießige Krystalle (MEVES, *A.* 143, 204). In Wasser leicht löslich (FIQUET, *A. ch.* [6] 29, 441). —  $Mn(C_2H_3O_2N)_2 + 2H_2O$ . Krystalle (ENGEL, *Bl.* [2] 44, 425).

Malonsäure-methylester-nitril, Cyanessigsäure-methylester  $C_4H_5O_2N = NC \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  $Kp_{760}$ :  $199-200^\circ$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 46, 175).  $D_{25}^{25}$ : 1,1225;  $D_{20}^{20}$ : 1,1492 (W., *Ph. Ch.* 55, 222). Lösungsvermögen für verschiedene Salze: W., *Ph. Ch.* 55, 683. Ionisierungsvermögen: W., *Ph. Ch.* 54, 167. Innere Reibung: W., *Ph. Ch.* 55, 223. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 471,9 Cal. (GUINCHANT, *C. r.* 121, 356; *Bl.* [3] 13, 1029). Magnetische Molekularrotation von Cyanessigsäuremethylester und von

Natriumcyanessigsäuremethylester in Methylalkohol: MÜLLER, THOUVENOT, *C. r.* **149**, 33. Dielektrizitätskonstante: W., *Ph. Ch.* **46**, 175. Elektrisches Leitvermögen: W., *Ph. Ch.* **46**, 142. — Gibt mit Acetylchlorid und Natriumäthylat Acetyl-cyanessigsäuremethylester; bei Gegenwart überschüssigen Cyanessigsäuremethylesters entsteht daneben eine Verbindung  $C_{16}H_{19}O_8N_3$  (s. u.) (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 529). Gibt mit Benzoylchlorid und Natriumäthylat Benzoylcyanessigsäuremethylester; bei Gegenwart überschüssigen Cyanessigsäuremethylesters entsteht als Nebenprodukt die Verbindung  $C_6H_5 \cdot C(OH)(CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$  (SCHMITT). Cyanessigsäuremethylester reagiert mit Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in alkalischer Lösung unter Bildung der Verbindung  $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ C \\ C[ : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3 ] - CH \end{matrix}$  (Syst. No. 1458) (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907 I**, 1130).

Verbindung  $C_{16}H_{19}O_8N_3$ . B. Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Cyanacetessigsäuremethylester (aus Acetylchlorid, Cyanessigsäuremethylester und Natriumalkoholat), wenn ein Überschuß von Cyanessigsäuremethylester angewandt und das Reaktionsprodukt nach vollständiger Entfernung des Methylalkohols einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wird (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 529). — F: 135°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. — Wird durch alkalische Kalilauge in Cyanessigsäuremethylester, Essigsäure und eine Säure  $C_{12}H_{14}O_8N_2$  gespalten.

Carbonsäure  $C_{12}H_{14}O_8N_2$ . B. Beim Verseifen der Verbindung  $C_{16}H_{19}O_8N_3$  mittels alkoholischer Kalilauge (SCHMITT, *Bl.* [3] **31**, 530). — F: 158—160°.

Malonsäure-äthylester-nitril, Cyanessigsäure-äthylester, Cyanessigester  $C_6H_7O_2N = NC \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Chloressigester und KCN in Alkohol (MÜLLER, *A.* **131**, 351). Beim Erhitzen von Cyanessigsäure und Alkohol auf 100—110° (PHELPS, TILLOTSON, *C.* **1908 II**, 1248); Einfluß von Reaktionsdauer und von Katalysatoren auf diese Reaktion: PH., *Tr.*, *C.* **1908 II**, 1248. Aus Cyanessigsäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (VAN'T HOFF, *B.* **7**, 1382). — *Darst.* Man kocht 100 g Chloressigester mit 54 g Kaliumcyanid in 70 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler (NOYES, *Am. Soc.* **26**, 1545). Bei 2-stündigem Erhitzen von 50 g Cyanessigsäure mit 200 ccm Alkohol und 2 g Schwefelsäure auf 100—110° (PHELPS, TILLOTSON, *C.* **1908 II**, 1248, 1249).

*Physikalische Eigenschaften.* Flüssig.  $Kp_{760}$ : 208—208,5° (WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 142);  $Kp$ : 207° (VAN'T HOFF, *B.* **7**, 1383), 205,6—206° (korr.) (PHELPS, TILLOTSON, *C.* **1908 II**, 1248);  $Kp_{18-19}$ : 98—99° (WA., *Ph. Ch.* **46**, 142). —  $D_{20}^{vac}$ : 1,0817 (WA., *Ph. Ch.* **55**, 223);  $D_{15}^{sa}$ : 1,0664 (HENRY, *C. r.* **102**, 770; *Bl.* [2] **46**, 62);  $D_{15}^{vac}$ : 1,0629 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216);  $D_{20}^{vac}$ : 1,0564 (WA., *Ph. Ch.* **55**, 223). — Lösungsvermögen für verschiedene Salze: WA., *Ph. Ch.* **55**, 683. Ionisierungsvermögen: WA., *Ph. Ch.* **54**, 168. Refraktion und Dispersion in absolut-alkoholischer Lösung: HALLER, MÜLLER, *C. r.* **139**, 1182; *A. ch.* [8] **14**, 140; Refraktion und Dispersion des Natriumcyanessigesters in absolut-alkoholischer Lösung: HA., MU., *C. r.* **139**, 1183; *A. ch.* [8] **15**, 291. —  $n_D^{20}$ : 1,41584;  $n_D^{25}$ : 1,41793;  $n_D^{30}$ : 1,42730 (BR., *Ph. Ch.* **16**, 217). — Innere Reibung: WA., *Ph. Ch.* **55**, 223. — Molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck: 629,7 Cal. (GUINCHANT, *Bl.* [3] **13**, 1029. — Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 310; LOEWE, *Ann. d. Physik* [N. F.] **66**, 398; WA., *Ph. Ch.* **46**, 175. Elektrisches Leitvermögen: WA., *Ph. Ch.* **46**, 142. Cyanessigester ist als Säure ein wenig schwächer als Phenol (VORLÄNDER, *B.* **36**, 281).

#### *Chemisches Verhalten.*

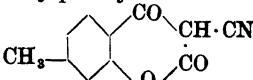
Einwirkung anorganischer Agenzien. Cyanessigester gibt bei der Chlorierung Chlorcyanessigsäureäthylester (HENRY, *C. r.* **104**, 1620). Beim Schütteln mit Brom und Wasser entsteht Bromcyanessigsäureäthylester (ERRERA, PERCIABOSCO, *B.* **33**, 2979). Bei der Einw. von Brom oder Jod oder von Bromcyanessigsäureäthylester auf Natriumcyanessigsäureäthylester in Äther entstehen Tricyan-cyclopropan-tricarbonsäuretriäthylester, die Natriumverbindung des Dicyan-aconitsäuretriäthylesters  $NC \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und Dicyan-cyclopropan-tetracarbonäuretetraäthylester

$(C_2H_5 \cdot O_2C) \cdot C \begin{matrix} C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{matrix}$  (ERRERA, PERCIABOSCO, *B.* **33**, 2976; **34**, 3704; ENGLER,

J. MEYER, *B.* **38**, 2486; vgl. auch GOLDTHWAITE, *Am.* **30**, 465). — Cyanessigester liefert mit nascenter salpetriger Säure Oximino-cyanessigsäureäthylester  $NC \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (MÜLLER, *C. r.* **112**, 1372; *A. ch.* [7] **1**, 504; CONRAD, SCHULZE, *B.* **42**, 735). Gibt beim Eindampfen der ammoniakalischen Lösung Cyanacetamid (VAN'T HOFF, *B.* **7**, 1383; HENRY, *C. r.* **104**, 1619). Liefert mit Hydroxylamin Malon-monohydroxamsäure-amidoxim  $H_2N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  (MODEEN, *B.* **24**, 3438). Gibt in Alkohol mit Hydrazinhydrat Cyanacetylhydrazid  $NC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$  (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 687). — 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäureäthylester reagiert mit 1 Atom.-Gew. Natrium in absolut-ätherischer Lösung (HENRY, *C. r.* **104**, 1619) oder in absolut-alkoholischer Lösung unter Abscheidung des Natriumcyanessigsäureäthylester (HALLER, *A. ch.* [6] **16**, 426). Erwärmt man 2 Mol.-Gew. Cyan-

essigsäureäthylester auf dem Wasserbade mit einer Natriumäthylatlösung, die ein Atom-Gew. Natrium enthält, so erhält man  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan-glutarsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C:(NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (BACON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1736).

Beispiele für die Einwirkung organischer Halogenverbindungen. Natriumcyanessigester gibt bei Einw. von Methyljodid Methylcyanessigsäureäthylester; analog reagiert das Natriumsalz mit Äthyljodid und mit Allyljodid (HENRY, *C. r.* 104, 1619). Die Einw. von Chloroform auf Natriumcyanessigester führt zum  $\alpha, \gamma$ -Dicyan-glutaconsäurediäthylester  $(C_2H_5 \cdot O_2C)(CN)CH:CH:C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)$  (ERRERA, *G.* 27 II, 393; *B.* 31, 1241). Die gleiche Verbindung entsteht aus Tetrachlorkohlenstoff und Cyanessigester bei Anwesenheit von Natriumäthylat (DIMBOTH, *B.* 35, 2881). — Natriumcyanessigester liefert mit 2,3-Dibrom-indon Bromindon-cyanessigsäureäthylester und Indon-bis-cyanessigsäureäthylester (LIEBERMANN, *B.* 32, 917). — Bei der Reaktion zwischen Natriumcyanessigester und Chloressigsäureäthylester in alkoholischer Lösung entstehen Cyanbernsteinsäurediäthylester und  $\beta$ -Cyan-tricarallylsäure-triäthylester (HALLER, BARTHE, *C. r.* 106, 1413; *A. ch.* [6] 18, 283); analog entstehen mit  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester und  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -cyan-tricarallylsäure-triäthylester (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 277). Mit  $\beta$ -Jod-propionsäureäthylester entsteht  $\gamma$ -Cyan-pentan- $\alpha, \gamma, \epsilon$ -tricarbonsäuretriäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (PEKIN, *Soc.* 85, 422). Mit  $\gamma$ -Brom-valeriansäureester bildet sich  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-adipinsäurediäthylester (NOYES, COX, *Am. Soc.* 25, 1095). Über die Einw. von Bromcyanessigsäureäthylester auf Natriumcyanessigsäureäthylester s. S. 585. — Cyanessigester reagiert mit Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin unter Bildung von Acetyl-cyan-essigsäureäthylester (DIECKMANN, BREEST, *B.* 37, 3387; MICHAEL, ECKSTEIN, *B.* 38, 51). Bei der Einw. von Natriumcyanessigester auf Chloracetylchlorid entsteht  $\gamma$ -Chlor- $\alpha$ -cyan-acetessigsäureäthylester (BENARY, *B.* 41, 2401). Cyanessigester gibt mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Chinolin Benzoylcyanessigsäureäthylester und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 178° (MICHAEL, ECKSTEIN, *B.* 38, 52). Natriumcyanessigester liefert mit Äthoxalylchlorid Cyan-oxal-essigsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (TRIMBACH, *Bl.* [3] 33, 372). Aus Natriumcyanessigester und Chlorameisensäureäthylester entsteht Cyanmalonsäurediäthylester (HENRY, *C. r.* 104, 1620). Natriumcyanessigester gibt in Äther mit Acetylsalicylsäurechlorid Acetylsalicylcyanessigsäureäthylester  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (ANSCHÜTZ, *A.* 367, 177), mit Acetoxynaphthoesäurechlorid  $(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_{10}H_7(COCl)^2$  den Acetoxynaphthoicyanessigsäureäthylester  $(CH_3 \cdot CO \cdot O)^2C_{10}H_7[CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]^2$  (ANSCH., GRAFF, *A.* 367, 258). Mit Acetoxy-p-toluylsäurechlorid  $(CH_3)^2C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)^3$

$(COCl)^4$  entsteht Oxymethylcyanumarin  (Syst. No. 2620) (ANSCH.,

WAGNER, *A.* 367, 232); analog reagiert das Acetoxy-m-toluylsäurechlorid  $(CH_3)^2C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)^4(COCl)^3$  (ANSCH., SIEBEN, *A.* 367, 249).

Einwirkung von Aldehyden in Gegenwart von Mineralsäure. Cyanessigester liefert mit Alkohol und Chlorwasserstoff salzsauren Carbäthoxyacetiminoäthyläther  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(O \cdot C_2H_5):NH + HCl$  (PINNER, *B.* 28, 478). Überführung von Cyanessigester in Malonsäurediäthylester (vgl. S. 573): PHELPS, TILLOTSON, *C.* 1906 II, 1248.

Beispiele für Einwirkung von Aldehyden und Ketonen. Cyanessigester reagiert mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Natriumäthylat unter Bildung von  $\alpha$ -Cyan-zimtsäureäthylester (CARRICK, *J. pr.* [2] 45, 500). Analog verläuft die Kondensation mit Anisaldehyd, Zimtaldehyd, Furfural, Piperonal (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 10, 13, 16, 18). Natriumcyanessigester liefert in Alkohol mit Phenylacetaldehyd  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -styryl-essigsäureäthylester  $C_2H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und  $\alpha, \alpha'$ -Dicyan- $\beta$ -benzyl-glutarsäure  $HO_2C \cdot CH(CN) \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$  (HAWORTH, *Soc.* 95, 482). Bei der Reaktion zwischen Cyanessigester und Salicylaldehyd in Alkohol in Gegenwart von etwas Natriumäthylat entsteht o-Oxybenzal-bis-cyanessigsäureäthylester (BECHERT, *J. pr.* [2] 50, 20). Beim Erhitzen von Cyanessigester mit  $\beta$ -Äthoxy- $\alpha$ -naphthaldehyd auf 120° entsteht der Ester  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (HELBONNER, *Bl.* [3] 29, 880). Kondensation von Cyanessigester mit aromatischen Oxyaldehyden in Gegenwart von Piperidin: KNOEVENAGEL, SCHRÖTER, *B.* 37, 4490; KN., ARNOT, *B.* 37, 4496. — Cyanessigester kondensiert sich mit Aceton in Gegenwart von etwas Diäthylamin zu Isopropylidencyanessigsäureäthylester und Isopropyliden-bis-cyanessigsäureäthylester (KOMPPA, *B.* 33, 3532). Natriumcyanessigester gibt mit Aceton in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade die Verbindung  $CH:C(CH_3) \cdot C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , mit Diäthylketon in siedendem absolutem Alkohol  $\beta, \beta$ -Di-

äthyl- $\alpha$ -cyan-acrylsäure (GARDNER jun., HAWORTH, *Soc.* 95, 1958). Cyanessigester liefert in Alkohol mit Cyclohexanon in Gegenwart von Natriumäthylat oder von Piperidin den

Cyclohexenyl-cyanessigsäureäthylester  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ; bei der Verwendung von Natriumäthylat als Kondensationsmittel treten als Nebenprodukte eine Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$  (s. bei Cyclohexanon, Syst. No. 612) und Cyclohexyldicyanessigsäureäthylester  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  auf (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 93, 1944, 1945, 1956). Natriumcyanessigester reagiert in siedendem Alkohol mit Benzalacetone unter Bildung von  $\beta$ -Styryl- $\alpha$ -cyan-crotonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , mit Benzoin unter Bildung von  $\beta$ , $\gamma$ -Diphenyl- $\alpha$ , $\delta$ -dicyan- $\beta$ -butylen- $\alpha$ , $\delta$ -dicarbonsäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , mit Acetophenon unter Bildung von  $\varepsilon$ -Oxy- $\beta$ , $\varepsilon$ -diphenyl- $\gamma$ -cyan- $\alpha$ -pentylen- $\gamma$ -carbonsäure  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (HAWORTH, *Soc.* 95, 482).

Beispiele für Einwirkung von Säureanhydriden und von Säureestern. Cyanessigester ist bei Ausschluß von Alkali gegen Essigsäureanhydrid beständig; beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat entsteht Acetylcyanessigsäureäthylester und Cyanacetylacetone; statt Natriumacetat können auch Pyridin oder Tripropylamin, nicht aber Anilin, Dimethylanilin oder Chinolin als Kondensationsmittel dienen (DIECKMANN, BREEST, *B.* 37, 3384). — Bei der Addition von Natriumcyanessigester an Ester der Acrylsäure-Reihe  $\text{R}_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  entstehen hauptsächlich die sauren Ester vom Typus  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CR}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  als primäre Reaktionsprodukte; erst bei fortgesetztem Erwärmen werden langsam die neutralen Ester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CR}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  gebildet (THORPE, *Soc.* 77, 926). Cyanessigester gibt mit äquimolekularen Mengen Fumarsäuredimethylester in Gegenwart von Diäthylamin ein gelbes Öl von der Zusammensetzung  $\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  ( $\text{Kp.}_{16}$ : 190–210°) (KNOVENAGEL, MOTTEK, *B.* 37, 4464). — Bei der Einw. von Brom auf den in siedenden Schwefelkohlenstoff suspendierten Natriumcyanessigester entsteht  $\alpha$ , $\alpha'$ -Dithio- $\beta$ , $\beta'$ -dicyan-tetrahydrothiophen- $\beta$ , $\beta'$ -dicarbonsäurediäthylester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 2622) (WENZEL, *B.* 34, 1043).

Cyanessigester gibt mit Mesoxalsäureestern in Gegenwart von Piperidin je nach den Bedingungen die Verbindungen  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{R})_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{R})_2 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (SCHMITT, *C. r.* 140, 1401; *A. ch.* [8] 12, 413). Bei der Reaktion zwischen Cyanessigester und Oxalessigsäurediäthylester in Gegenwart von Piperidin entsteht  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -propylen- $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -tricarbonsäuretriäthylester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (SCHMITT, *C. r.* 143, 912; *A. ch.* [8] 12, 424). Natriumcyanessigester gibt in alkoholischer Lösung mit Oxalessigsäurediäthylester auf dem Wasserbade  $\gamma$ -Cyan- $\alpha$ -propylen- $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -tricarbonsäuretriäthylester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_4\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (ROGERSON, THORPE, *Soc.* 89, 638).

Beispiele für Einwirkung von Aminen. Durch Erhitzen mit Arylaminen können N-[Cyanacetyl]-arylamine und Malon-bis-arylamide gebildet werden (vgl. PICCININI, DELFIANO, *C.* 1907 I, 335). — Beim Erhitzen von Cyanessigester mit o-Amino-benzaldehyd auf 190° entsteht 2-Oxy-3-cyan-chinolin  $\text{C}_8\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CN} \\ \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \end{matrix}$  (Syst. No. 3340); beim Erhitzen mit o-Amino-acetophenon auf etwa 200° 2-Oxy-4-methyl-3-cyan-chinolin (Syst. No. 3341) (GUARESCHI, *B.* 26 Ref., 944).

Beispiele für gemeinsame Einwirkung von Ammoniak und Oxo-Verbindungen. Bei der Einw. von Aldehyden und Ammoniak auf Cyanessigester können auftreten: 2,6-Dioxy-4-alkyl-3,5-dicyan-pyridine  $\text{NC} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{R}) \cdot \text{C} \cdot \text{CN}$  (GUARESCHI, *A.* 325, 207),

Alkyldicyanessigsäureäthylester  $\text{R} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  und Alkyldicyanacetamide  $\text{R} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  (PICCININI, *C.* 1903 II, 713), Additionsprodukte von 1 Mol. Alkyldicyanessigsäureäthylester und 1 Mol. Alkyldicyanacetamid (GUARESCHI, *A.* 325, 208; vgl. CARRICK, *J. pr.* [2] 45, 511) und Alkylcyanacetamide  $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  (GUARESCHI, *A.* 325, 208). Verlauf der Reaktion bei Anwendung von Acetaldehyd: QUENDA, *C.* 1897 I, 903, von Propionaldehyd: GUARESCHI, *C.* 1903 II, 192, von n-Butyraldehyd: GU., *C.* 1902 II, 700, *A.* 325, 218, von Isobutyraldehyd und von Isovaleraldehyd: GU., *C.* 1903 II, 192, von Onanthol: GU., *C.* 1903 II, 193, von Benzaldehyd: GU., *C.* 1899 II, 118, *A.* 325, 222, von m-Tolylaldehyd: GU., *C.* 1902 II, 699, *A.* 325, 208, von Cuminol: GU., *C.* 1902 II, 699, *A.* 325, 212, von Zimtaldehyd: PICCININI, *C.* 1903 II, 713, von Anisaldehyd: GU., *C.* 1899 II, 119, *A.* 325, 223, von Piperonal: PR., *C.* 1903 II, 713, von Furfurol: GU., *C.* 1899 II, 118. Bei der Einw. von Äthylidenacetessigsäureäthylester und Ammoniak auf Cyanessigester entstehen 2,6-Dioxy-4-methyl-3,5-dicyan-pyridin  $\text{NC} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CN}$   $\text{HO} \cdot \text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \cdot \text{OH}$

Dihydrokollidindicarbonsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und in geringer Menge die Verbindung  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$  (QUENDA, C. 1897 I, 903; GUARESCHI, C. 1907 I, 332). — Sättigt man Aceton mit Ammoniak und gibt unter Kühlung Cyanessigester hinzu, so entsteht  $\alpha,\alpha,\gamma$ -Trimethyl- $\beta'$ -cyan- $\alpha'$ -oxo-tetrahydro-pyridin  $NC \cdot C \cdot C(CH_3) \cdot CH_2$  (GUARESCHI, B. 26 Ref., 450). Bei Behandlung von Aceton mit Cyanessigester und alkoholischem Ammoniak erhält man  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-glutarsäureimid  $NC \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CN$  (GUARESCHI, GRANDE, C. 1899 II, 439). Analog wirken andere aliphatische Ketone (GRANDE, C. 1897 I, 903; PASQUALI, C. 1897 I, 903; GUARESCHI, C. 1897 I, 928; GUARESCHI, GRANDE, C. 1899 II, 439).

Beispiele für Einwirkung von Säureamiden, Säureamidinen, Säurenitrilen. Cyanessigester liefert beim Kochen mit überschüssigem Harnstoff das Ammoniumsalz der Verbindung  $OC \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > C \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?) (Syst. No. 3696) (FRERICHS, HARTWIG, J. pr. [2] 72, 489). Aus Cyanessigester, Harnstoff und alkoholischem Natriumäthylat entsteht 6-Imino-2,4-dioxo-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3615) (CONRAD, A. 340, 312; MERCK, D. R. P. 165562; C. 1906 I, 300); als Kondensationsmittel können auch dienen: Natrium allein (M., D. R. P. 165562; C. 1906 I, 300), Natriumamid (M., D. R. P. 165561; C. 1906 I, 300) oder Natriumcarbid (M., D. R. P. 185963; C. 1907 II, 655). Cyanessigester verbindet sich mit Thioharnstoff in Gegenwart von Natriumäthylat zu 4-Oxo-6-imino-2-thio-pyrimidin-hexahydrid  $SC \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \end{smallmatrix} \cdot CH_2$  (Syst. No. 3615) (W. TRAUBE, A. 331, 67; BAYER & Co., D. R. P. 156055; C. 1905 I, 58). Bei der Einw. von Cyanessigester auf O-Methyl-isoharnstoff in Gegenwart von alkoholischem Natriumäthylat entsteht 2-Methoxy-4-oxo-6-imino-pyrimidin-tetrahydrid (Syst. No. 3636) (ENGELMANN, B. 42, 179). Mit Guanidin in Alkohol entstehen Cyanacetylguanidin (Syst. No. 207) und 2,6-Diimino-4-oxo-pyrimidin-hexahydrid (Syst. No. 3615) (W. T., B. 33, 1375; D. R. P. 115253; C. 1900 II, 1168); bei Anwendung von Natriumcyanessigester bildet sich nur das Pyrimidinderivat (W. T., D. R. P. 134984; C. 1902 II, 1165). In gleicher Weise verläuft die Reaktion mit Acetamidin und mit Benzamidin (W. T., D. R. P. 135371; C. 1902 II, 1229). Diphenylformamidin reagiert mit Cyanessigester bei 150° unter Bildung des Anils des Formylcyanessigsäureäthylesters  $C_6H_5 \cdot N \cdot CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 1654) (DAINS, B. 35, 2510). Natriumcyanessigester gibt in Äther mit Phenylisocyanat das Natriumderivat des Cyanmalonsäureäthylesteranilids (MICHAEL, COBB, A. 363, 78). — Mit Dicyan reagiert Cyanessigester bei Gegenwart von Natriumäthylat unter Bildung von Iminocyanmethyl-cyanessigester  $NC \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (W. T., SANDER, A. 332, 155). Aus Natriumcyanessigester und Formaldehydcyanhydrin in alkoholischer Lösung entsteht in der Wärme  $\alpha,\alpha'$ -Dicyan-glutarsäurediäthylester,  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (HIGSON, THORPE, Soc. 89, 1458), in der Kälte entsteht der  $\alpha,\beta$ -Dicyan-propionsäureäthylester  $NC \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (HIG., THO., Soc. 89, 1460).

Einwirkung von Diazoniumverbindungen. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalzen (am besten in Gegenwart von Natriumacetat) auf Cyanessigester entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzolazo-cyanessigester (HANTZSCH, THOMPSON, B. 38, 2266; vgl. HALLER, C. r. 108, 1171; KRÜCKENBERG, J. pr. [2] 49, 323). Kuppelung von Cyanessigester mit tetrazotiertem Benzidin und Homologen: LAX, J. pr. [2] 63, 14, 27.

Natriumcyanessigsäureäthylester  $NaC_2H_5O_2N$ . Zur Konstitution vgl.: THORPE, Soc. 77, 923; HALLER, MÜLLER, C. r. 139, 1185; A. ch. [8] 15, 295. B. Durch Einw. von Natrium auf Cyanessigsäureäthylester in wasserfreiem Äther (HENRY, C. r. 104, 1619). Aus Cyanessigsäureäthylester (11 g), gelöst in dem gleichen Volum absolutem Alkohol, mittels Natriumäthylats (2,3 g Natrium, 30 g absolutem Alkohol) (HALLER, A. ch. [6] 16, 426). Kann aus heißem Alkohol umkrystallisiert werden (TH.). Löst sich in Wasser zu einer klaren Lösung ohne alkalische Reaktion; aus der kalten Lösung wird durch Ansäuern der Cyanessigester nicht regeneriert; beim Kochen der Lösung und Eindampfen erhält man cyanessigsäures Natrium (TH., YOUNG, Soc. 77, 936).

Umwandlungsprodukte des Cyanessigsäureäthylesters, deren Konstitution ungewiß ist.

Verbindung  $C_7H_4ON_2$ . B. Aus Cyanessigester, Ammoniak und Methylhexylketon oder Methylbutylketon, neben anderen Produkten (PASQUALI, C. 1897 I, 904). — Bräunt sich bei 300°, ohne zu schmelzen.

Verbindung  $C_6H_7ON_3$ . B. Aus Aceton, Cyanessigester und Ammoniak, neben anderen Produkten (PASQUALI, C. 1897 I, 904). — F: 213–214°.

Verbindung  $C_6H_7ON_3$ . B. Aus Methylpropylketon, Cyanessigester und Ammoniak, neben anderen Produkten (PASQUALI, C. 1897 I, 904). — Blättchen. F: 196–197°. — Sehr unbeständig gegen Ammoniak. Liefert in Berührung damit Propan, Cyanwasserstoff und 2.6-Dioxy-4-methyl-3.5-dicyan-pyridin.

Verbindung  $C_6H_{11}ON_3$ . B. Aus Methylbutylketon, Cyanessigester und Ammoniak, neben anderen Produkten (PASQUALI, C. 1897 I, 904). — Blättchen. F: 177–178°. Schwer löslich in Alkohol. — Wird durch Erwärmen mit Ammoniak unter Entwicklung von Cyanwasserstoff und Bildung von 2.6-Dioxy-4-methyl-3.5-dicyan-pyridin zersetzt.

Verbindung  $C_{11}H_{15}ON_3$ . B. Aus Methylhexylketon, Cyanessigester und Ammoniak, neben anderen Produkten (PASQUALI, C. 1897 I, 904). — F: 152°. Schwer löslich in Wasser. Löslich in Ammoniak; zersetzt sich in dieser Lösung unter Abspaltung von Cyanwasserstoff, Entwicklung eines Gases und Bildung von 2.6-Dioxy-4-methyl-3.5-dicyan-pyridin.

Verbindung  $C_{15}H_{19}O_4N$ . B. Aus Brompivalinsäureäthylester (S. 321, Z. 3 v. o.) und Kaliumcyanessigsäureäthylester in absolutem Alkohol (BLAISE, C. r. 134, 1114). —  $Kp_{16}$ : 166°. — Durch Verseifung und nachfolgendes Erhitzen des Verseifungsproduktes entsteht eine Säure  $C_7H_{13}O_4$  (s. u.).

Dicarbonssäure  $C_7H_{13}O_4$ . B. Man verseift die Verbindung  $C_{15}H_{19}O_4N$  (s. o.) und erhitzt das Verseifungsprodukt (BLAISE, C. r. 134, 1114). — Krystalle (aus Petroläther + Benzol). F: 74–75°. Sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel. — Das Anhydrid krystallisiert in siedendem Methylchlorid, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und siedet unter 34 mm bei 165–167° (BLAISE, C. r. 134, 1114). — Die Anilsäure schmilzt bei 131°; das Anil bei 189°, die p-Tolilsäure bei 138° (B.).

Malonsäure-chlorid-nitril, Cyanacetylchlorid  $C_3H_2ONCl = NC \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus Cyanessigsäure und Phosphorpentachlorid (MULDER, Bl. [2] 29, 533). — Liefert mit Harnstoff Cyanacetyl-harnstoff.

Malonsäure-bromid-nitril, Cyanacetylbromid  $C_3H_2ONBr = NC \cdot CH_2 \cdot COBr$ . B. Aus Bromessigsäurebromid und Silbercyanid in Chloroform bei 100° (HÜBNER, A. 131, 66). — Nadeln (aus Äther) oder würfelförmige Krystalle (aus Eisessig + Chloroform). — Zerfällt mit Wasser in Ammoniak, Ammoniumbromid und saure Produkte.

Propanamidnitril, Malonsäure-amid-nitril, Cyanacetamid  $C_3H_5ON_2 = NC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Cyanessigsäureäthylester und wäßr. Ammoniak (VAN'T HOFF, B. 7, 1383). — Darst. Man vermischt bei 0° 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäureäthylester mit 2 Mol.-Gew. Ammoniak von 28%, kühlt auf –15° ab und saugt das Amid ab (HESSE, Am. 18, 724). — Tafeln. F: 118° (L. HENRY, C. r. 104, 1620; Bl. [2] 48, 656), 123–124° (GUARESCHI, C. 1903 II, 192). Löslich in 6,5 Tln. kaltem Wasser, in 55 Tln. kaltem Alkohol (HESSE). Leitfähigkeit in verflüssigtem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, Am. Soc. 27, 194. — Zersetzt sich beim Versuch, es zu destillieren (HESSE). Gibt in wäßr. Lösung mit Brom Dibromcyanacetamid (HESSE, Am. 18, 725). Löst mehr Quecksilberoxyd als der Bildung von  $Hg(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN)_2$  entspricht (LEY, SCHÄFER, Ph. Ch. 42, 702; B. 35, 1313). Einw. von Chloroform: ERRERA, B. 33, 2973; G. 27 II, 412. Die Natriumverbindung liefert mit Äthoxymethylen-acetessigsäureäthylester  $\alpha'$ -Oxy- $\beta'$ -cyan- $\alpha$ -methyl-pyridin- $\beta$ -carbonsäureester  $N \begin{array}{c} C(OH) \\ \parallel \\ C(CN) \end{array} > CH$  (ERRERA, B. 33, 2969). Cyanacetamid gibt mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Natriumäthylat  $\alpha$ -Cyan-zimtsäureamid  $C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ ; analog verläuft die Reaktion mit Furfurol (HEUCK, B. 28, 2252). Reagiert mit Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in alkalischer Lösung unter Bildung der Verbindung  $C_6H_4 \begin{array}{c} CO \\ \diagup \\ C : C(CN)(CO \cdot NH_2) \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ C \cdot OH \end{array} \cdot CH$  (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, C. 1907 I, 1129). Kondensiert sich mit p-Nitroso-dimethylanilin in Alkohol bei Gegenwart von Soda zu Dimethylaminophenyl- $\mu$ -cyan-azomethin-carbonsäureamid  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$  (SACHS, B. 33, 964). —  $NaC_3H_5ON_2$ . B. Aus Cyanacetamid mit Natrium in trockenem Äther unter zeitweisem Zusatz von einigen Tropfen Alkohol (HESSE, Am. 18, 724).

Propandinitril, Malonsäuredinitril, Malonitril, Methylendicyanid  $C_3H_2N_2 = CH_2(CN)_2$ . B. Aus Malonsäurediamid mit Phosphorpentoxyd in sehr geringer Menge (HENRY, C. r. 102, 1394). Aus Cyanacetamid mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentoxyd (HENRY, C. r. 102, 1395). — Darst. Man erwärmt 1 Tl. Cyanacetamid mit 1 Tl. Phosphorpentachlorid im Vakuum auf 100° und destilliert dann (HESSE, Am. 18, 726). — Krystallinisch. F: 29° bis 30° (HENRY).  $Kp_{15}$ : 223–224° (BERTHELOT, PETIT, A. ch. [6] 18, 128);  $Kp$ : 218–219° (HENRY), 219–220° (HESSE);  $Kp_{20}$ : 109°;  $Kp_{11}$ : 99° (HESSE).  $D_4^{20}$ : 1,0488 (BRÜHL, Ph. Ch. 16, 214). Löslich in 7,5 Tln. Wasser, in 2,5 Tln. Alkohol, in 5 Tln. Äther, in 10 Tln. Chloro-

form, in 10 Tln. Eisessig und in 15 Tln. Benzol (HESSE, *Am.* 18, 727). Refraktion und Dispersion in absolut-alkoholischer Lösung: HALLER, MULLER, *C. r.* 139, 1182; *A. ch.* [8] 14, 140; 15, 291. —  $n_D^{20}$ : 1,41259;  $n_D^{25}$ : 1,41463;  $n_D^{30}$ : 1,42371 (BRÜHL). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 395,1 Cal. (BEETHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 18, 131). Dielektrizitätskonstante: EGGER, *C.* 1904 I, 1390. — Färbt sich auch bei Abschluß von Licht allmählich dunkel (HESSE). Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Malonitrils mit Natrium und wenig Alkohol entsteht ein Gemenge von  $NaC_2HN_2$  und  $Na_2C_2N_2$  (HESSE, *Am.* 18, 735). Beim Hinzufügen einer ammoniakalischen Silberlösung zu einer Lösung von Malonitril in Wasser entsteht ein Gemenge der Salze  $AgC_2HN_2$  und  $Ag_2C_2N_2$  (HESSE, *Am.* 18, 730). Malonitril gibt in wäbr. Lösung mit Brom, je nach der angewandten Menge, neben öligen und amorphen Produkten Brommalonsäuredinitril oder Dibrommalonsäuredinitril (HESSE, *Am.* 18, 728). Liefert in Alkohol mit wäbr. Hydroxylaminlösung, je nach der angewandten Menge, Cyan-äthenyl-amidoxim  $NC \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$  oder Malonsäurebis-amidoxim  $H_2N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$  (SCHMIDTMANN, *B.* 29, 1168). Gibt

mit Hydrazinhydrat 3.5-Diamino-pyrazol  $H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup CH \cdot C \cdot NH_2 \\ \diagdown NH \cdot N \end{smallmatrix}$  (v. ROTHENBURG, *B.* 27,

690). Wird von konz. Salzsäure ohne Wärmezufuhr zu Malonsäure verseift, beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150° in Chloressigsäure, Ammoniak und Kohlendioxyd gespalten (HENRY, *C. r.* 102, 1396). Malonitril gibt in Methylalkohol mit Methyljodid in Gegenwart von Natrium-methylat Dimethyl-cyanessigsäure-iminomethyläther  $(CH_3)_2C(CN) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$  (HESSE, *Am.* 18, 742). Erhitzt man das Gemisch des Mono- und Di-natriumsalzes des Malonitrils mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100°, so erhält man Dimethylmalonsäuredinitril (HESSE, *Am.* 18, 738). Die gleiche Verbindung entsteht neben Methylisonitril, wenn man das Gemisch von Mono- und Di-silbersalz des Malonitrils bei -10° in Methyljodid einträgt und nach Beendigung der ersten heftigen Reaktion das Gemisch auf 50° erwärmt (HESSE, *Am.* 18, 733). Malonitril gibt mit Natriumäthylat und Chloroform die Verbindung  $(NC)_2CH \cdot CH \cdot C(CN) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$  bzw.  $(NC)_2C \cdot CH \cdot CH(CN) \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 190) (KÖTZ, ZÖRNIG, *J. pr.* [2] 74, 435). Liefert mit Natriumäthylat und Chlorcyan (SCHMIDTMANN, *B.* 29, 1171) oder Bromcyan (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* 32, 643) Cyanoform  $CH(CN)_3$ . Aus Malonitril, Natriumäthylat und Chlorameisensäureester entsteht das Natriumsalz des Dicyanessigsäureesters (HESSE, *Am.* 18, 738). Malonitril gibt in Gegenwart von Natriumäthylat mit Harnstoff 2-Oxo-4.6-diimino-pyrimidin-hexahydrid  $CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(:NH) \cdot NH \\ \diagdown C(:NH) \cdot NH \end{smallmatrix} \cdot CO$  (MERCK, D. R. P. 166448; *C.* 1906 I, 620), mit Thioharnstoff 2-Thio-4.6-diimino-pyrimidin-hexahydrid  $CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(:NH) \cdot NH \\ \diagdown C(:NH) \cdot NH \end{smallmatrix} \cdot CS$  (W. TRAUBE, *A.* 331, 80; BAYER & Co., D. R. P. 158621; *C.* 1905 I, 841). Mit p-Nitroso-dimethylanilin kondensiert sich Malonitril schon ohne Alkalizusatz zu Dimethylaminophenyl- $\mu$ -cyan-azomethin-carbonsäurenitril  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C(CN)_2$  (SACHS, *B.* 33, 963). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumnitrat auf Malonitril in wäbr. Kalilauge entsteht Mesoxalsäurenitril-phenylhydrazon  $(NC)_2C \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (SCHMIDTMANN, *B.* 29, 1174). — Malonitril ist giftig (HEYMANS, *C.* 1897 I, 1217). —  $NaC_2HN_2$ . *B.* Aus 1 g Malonitril und 0,33 g Natrium, gelöst in 10 ccm absolutem Alkohol (SCHMIDTMANN, *B.* 29, 1171). Krystalle.

**Propan-amid-amidin, Malonsäure-amid-amidin**  $C_3H_4ON_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Stehen von salzsaurem Carbäthoxyacetylmino-äthyläther  $C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5 + HCl$  mit alkoholischem Ammoniak (PINNER, *B.* 28, 479). —  $C_3H_4ON_3 + HCl$ . Prismen. Zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Mit Anilin + Alkohol entsteht das Anilinsalz des Malonsäure-[diphenylamidins]  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ .

#### Hydroxylamin-, Hydrazin- und Stickstoffwasserstoffsäure-Derivate der Malonsäure.

**Malon-monohydroxamsäure**  $C_2H_3O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$ . *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei anhaltendem Kochen einer wäbr. Lösung des Ammoniumsalzes des Malonhydroxamsäureoxims (S. 591) (HANTZSCH, SCHATZMANN, URBACH, *B.* 27, 804). —  $NH_4C_2H_3O_4N$ . *F.* 181°.

**Malonsäure-monoamidoxim, Carboxyäthenylamidoxim**  $C_2H_3O_3N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH_2$ . *B.* Durch Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid und Sodalösung oder Ammoniak auf Malonamidsäureäthylester (SCHIFF, *A.* 331, 361). Aus Cyanessigsäure und Hydroxylamin bei 40° (MODEEN, *B.* 27 Ref., 261). Beim Digerieren von Malon-hydroxamsäure-amidoxim mit Salzsäure (M.). — Dicke Blätter. *F.* 144° (M.). Verhalten beim Titrieren

gegen Phenolphthalein: SCHIFF, A. 321, 362. Zerfällt bei der Destillation in Kohlendioxyd und Äthenylamidoxim (M.). —  $\text{CuC}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$ . Grüner Niederschlag (M.; SCH.). — Hydrochlorid. F:  $143^\circ$  (M.). — Sulfat. F:  $160^\circ$  (M.).

**Propan-nitril-amidoxim, Malonsäure-nitril-amidoxim, Cyanäthenylamidoxim**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}_2 = \text{NC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{NH}_2$ . B. Man gibt erst 5,25 g salzsaures Hydroxylamin, gelöst in 8 ccm Wasser und dann allmählich eine konz. Kaliumdicarbonatlösung (20 ccm) zu der Lösung von 5 g Malonitril in 5 ccm absolutem Alkohol (SCHMIDTMANN, B. 29, 1168). — Blättchen (aus absolutem Alkohol). F:  $124-127^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in warmem Wasser, absolutem Alkohol, schwerer in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in Basen und Säuren. Wird durch  $\text{FeCl}_3$  dunkelrot, durch Kupfervitriol, smaragdgrün gefärbt.

**Acetylderivat**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2 = \text{NC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2$ . B. Aus Cyanäthenylamidoxim und gut gekühltem Essigsäureanhydrid (SCHMIDTMANN, B. 29, 1169). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). F:  $142^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin.

**Malon-hydroxamsäure-amidoxim**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$ . B. Bei 3–4-stündigem Erwärmen von 30 g Cyanessigsäureäthylester, 40 g salzsaurem Hydroxylamin und 82,3 g Soda mit verdünntem Alkohol auf  $40^\circ$  (MODEEN, B. 24, 3438). Aus Cyanacetamid und 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin (M., B. 27 Ref., 260). — Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich gegen  $152^\circ$  (M., B. 27 Ref., 261). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Eisessig (M., B. 24, 3439). — Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in Hydroxylamin und Malonsäure-mono-amidoxim; die wäbr. Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  tiefrot gefärbt (M., B. 24, 3439). —  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2 + \text{HCl}$ . F:  $120-121^\circ$  (M., B. 27 Ref., 261). — Nitrat. F:  $85^\circ$  (M., B. 27 Ref., 261).

**Propan-bis-amidoxim, Malonsäure-bis-amidoxim**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{NH}_2$ . B. Aus 5 g Malonitril (gelöst in 5 ccm absolutem Alkohol), 10,5 g salzsaurem Hydroxylamin (gelöst in 16 ccm Wasser) und 15,2 g Kaliumdicarbonat (gelöst in 40 ccm Wasser) (SCHMIDTMANN, B. 29, 1169). — Nadelchen (aus Alkohol). F:  $163-167^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und in siedendem, absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Wird durch Kupfervitriol smaragdgrün gefärbt.

**Diacetylderivat**  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2$ . B. Aus Malonsäure-bis-amidoxim mit Essigsäureanhydrid (SCHMIDTMANN, B. 29, 1170). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei  $153-159^\circ$ , dabei in Wasser und die Verbindung  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \text{O} \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \text{O} \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}\cdot\text{CH}_3$  (Syst. No. 4707) zerfallend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und siedendem Chloroform, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

**Malonsäure-mono-oxyamidoxim, Malonhydroxamsäureoxim**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2 = \text{HO}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$ . Zur Konstitution vgl. SCHIFF, A. 321, 363. — B. Das  $\text{NH}_4$ -Salz entsteht beim Einleiten (unter Kühlung) von  $\text{NH}_3$  in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Malonester und einer konz. wäbr. Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (HANTZSCH, SCHATZMANN, URBAHN, B. 27, 803); man zerlegt das  $\text{NH}_4$ -Salz durch Essigsäure. — Prismen (aus Wasser) (H., SCH., U.); Platten (aus verdünnter Essigsäure) (PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, Soc. 81, 1572). F:  $154-155^\circ$  (stürmische Zers.) (H., SCH., U.),  $144-145^\circ$  (SCH., A. 321, 364),  $160^\circ$  (P., A., B., C., Soc. 81, 1572). Kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (H., SCH., U.). — Verhalten beim Titrieren gegen Phenolphthalein: SCHIFF, A. 321, 364. Zersetzt sich sehr leicht beim Umkrystallisieren aus lauwarmem Wasser (SCHIFF). Beim Kochen des  $\text{NH}_4$ -Salzes mit Wasser entsteht Malonmonohydroxamsäure (H., SCH., U.). Beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol entsteht Malonsäure-bis-phenylhydrazid (F., A., B., C.). —  $\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$ . Krystallpulver. F:  $141^\circ$  (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser (H., SCH., U.). —  $\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_4 = [\text{HO}\cdot\text{Cu}\cdot\text{O}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{OH})\cdot\text{N}\cdot\text{O}]_2\text{Cu}$ . Blattgrün. Verpufft, trocken oder mit wenig Salpetersäure befeuchtet, beim allmählichen Erhitzen (SCHIFF).

**Malonsäure-nitril-hydrazid, Cyanacethydrazid**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{ON}_4 = \text{NC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ . B. Man versetzt 22,6 g Cyanessigsäureäthylester, gelöst in 110 g Alkohol, allmählich mit 10 g Hydrazinhydrat und kocht 1 Stunde lang (v. ROTHENBURG, B. 27, 687). — Prismen (aus Alkohol). F:  $114,5-115^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Alkalien entstehen Malonsäure, Ammoniak und Hydrazin.

**Acetylderivat, Malonsäure-nitril-[acetylhydrazid], symm. Acetyl-cyanacetylhydrazin**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_4 = \text{NC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ . B. Aus Cyanacetylhydrazid und Essigsäureanhydrid (v. ROTHENBURG, B. 27, 688). — Warzen (aus Alkohol). F:  $172^\circ$ .

**Acetonderivat, Aceton-cyanacetylhydrazon**  $C_6H_9ON_3 = NC \cdot CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . *B.* Scheidet sich beim Erkalten einer heißen Lösung von Cyanacethydrazid in Aceton aus (v. ROTHENBURG, *B.* 27, 688). — Nadeln. *F.*: 152°.

**Symm. Bis-[Cyanacetyl]-hydrazin**  $C_6H_8O_2N_4 = NC \cdot CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \cdot CN$ . *B.* Aus Cyanacethydrazid und Jod oder beim Erhitzen von Acetessigester-cyanacetylhydrazon  $NC \cdot CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  auf 100° (v. ROTHENBURG, *B.* 27, 689). — Krystallpulver. *F.*: 162°.

**Malonsäuredihydrazid**  $C_3H_4O_2N_4 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester mit 1 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat auf 120° (CURTIUS, SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 187). Beim Kochen einer absol.-alkoholischen Lösung von Malonsäurediäthylester mit 50%igem Hydrazinhydrat (BÜLOW, WEIDLICH, *B.* 39, 3373). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 154° (RUHEMANN, *B.* 27, 1660). Leicht löslich in Wasser und Eisessig, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin (BÜ., W., *B.* 39, 3373). — Wird aus der Lösung in verdünnten Alkalien durch Kohlensäure unverändert ausgefällt (BÜ., W.). Bleibt bei 40-stündigem Kochen mit Wasser unverändert (BÜ., BOZENHARDT, *B.* 42, 4792). Liefert mit salpetriger Säure Malonsäurediazid (s. u.) (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 224). Bei der Einw. von siedendem Eisessig auf Malonsäuredihydrazid entsteht neben Hydrazin das polymere Cyclomalonylhydrazin

$\left[ \begin{array}{c} NH \cdot CO \\ | \\ NH \cdot CO \end{array} \cdot CH_2 \right]_x$  (Syst. No. 3587) (BÜ., Bo.). Malonsäuredihydrazid gibt mit Acetessigsäure-äthylester bei 30° die Verbindung  $CH_2[CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$  (Syst. No. 280) (BÜ., *B.* 41, 643), bei 100° das Pyrazolonderivat  $HN \begin{array}{c} N : C \cdot CH_3 \\ | \\ CO \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$

(Syst. No. 3696) neben dem polymeren Cyclomalonylhydrazin und anderen Produkten (BÜ., Bo.). Beim Kochen mit Diacethbernsteinsäurediäthylester entsteht die Verbindung

$CH_2 \left[ \begin{array}{c} CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array} \right]_2$  (Syst. No. 3276) (BÜ., W.). —  $C_3H_4O_2N_4 + 2HCl$ . Nadelchen. *F.*: 197° (Gasentwicklung) (CURTIUS, SCHÖFER, SCHWAN).

**Diacetylverbindung, Malonsäure-bis-[acetylhydrazid]**  $C_7H_{12}O_4N_4 = CH_2(CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Malonsäuredihydrazid und Acetanhydrid (BÜLOW, WEIDLICH, *B.* 39, 3374). — Krystallpulver (aus verdünntem Alkohol). *F.*: 229°. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Ligroin.

**Malonsäurediazid**  $C_3H_2O_2N_6 = N_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ . *B.* Aus Malonsäuredihydrazid und salpetriger Säure (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 224). — Explosives Öl. — Beim Eindampfen mit Alkohol entsteht Methylendiurethan (Syst. No. 201).

#### *Substitutionsprodukte der Malonsäure.*

**Chlorpropandisäure, Chlormalonsäure**  $C_3H_3O_4Cl = HO_2C \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* 19 g Diäthylester, erhalten durch Chlorierung von Malonsäureester, werden 12 Stunden mit einer Lösung von 25 g KOH in 200 g absolutem Alkohol behandelt; das abgeschiedene Kaliumsalz wird mit Salzsäure zerlegt und die Chlormalonsäure ausgeäthert (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 605). Durch Eintropfen der berechneten Menge Sulfurylchlorid in eine Lösung von Malonsäure in wasserfreiem Äther (CONRAD, REINBACH, *B.* 35, 1814). — Prismatische Krystalle. *F.*: 133° (C., G.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (C., G.). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $4 \times 10^{-3}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 452), für die zweite Stufe  $k_2$  bei 25°:  $194 \times 10^{-6}$  (durch Leitfähigkeit bestimmt) (WEGSCHEIDER, *M.* 23, 627). — Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 180° in Kohlendioxyd und Chloressigsäure (C., G., *B.* 15, 606). Gibt in methylalkoholischer Lösung bei der Einw. von methylalkoholischem Ammoniak bei ca. 45° Aminomalonsäure (LUTZ, *B.* 35, 2549). — Kaliumsalz. Krystallinisch (C., G., *B.* 15, 605). Verhalten beim Erhitzen: BISCHOFF, *A.* 279, 163. — Silbersalz. Krystallinischer Niederschlag. Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure Chlorsilber (C., G., *B.* 15, 606). —  $PbC_3H_3O_4Cl$ . Weißer Niederschlag (C., R.).

**Dimethylester**  $C_5H_8O_4Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *Kp.*: 206—208°; Verhalten gegen Natriummethylat: BISCHOFF, *B.* 29, 1285.

**Monoäthylester**  $C_5H_7O_4Cl = HO_2C \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge auf Chlormalonsäurediäthylester in der Kälte (STEINKOPF, *B.* 37, 4624). — Beim Destillieren des Kaliumsalzes mit Wasser entsteht Chloressigsäureäthylester. —  $KC_5H_7O_4Cl$ . Amorph. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol; unlöslich in Äther.

**Diäthylester**  $C_7H_{11}O_4Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einleiten von Chlor in Malonsäurediäthylester bei 70–80° (CONRAD, BISCHOFF, B. 13, 600; A. 209, 220).  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -diäthoxy-acrylsäureäthylester wird mit konz. Salzsäure geschüttelt (FRITSCH, A. 297, 319). —  $Kp_{750,5}^{\circ}$ : 222° (korr.) (BÜHL, J. pr. [2] 50, 131);  $Kp$ : 221° (C., Br.), 218–222° (Fr.);  $Kp_{50}^{\circ}$ : 137–139° (Fr.);  $Kp_{16}^{\circ}$ : 118–119° (Br.).  $D_4^{20}$ : 1,2040 (Br., J. pr. [2] 50, 140), 1,1776 (Fr.);  $D_4^{15}$ : 1,185 (C., Br.). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (C., Br.).  $n_D^{20}$ : 1,43299;  $n_D^{15}$ : 1,43527;  $n_D^{10}$ : 1,44568 (Br., J. pr. [2] 50, 141);  $n_D^0$ : 1,4327 (Fr.). Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, Bl. [4] 5, 1113. — Zersetzt sich teilweise beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck (Br., J. pr. [2] 50, 131). Gibt beim Erwärmen mit konz. wäsr. Kalilauge Tartronsäure (C., Br., B. 13, 600; A. 209, 222). Durch Behandeln mit 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge bei Zimmertemperatur entsteht chlormalonäthylestersaures Kalium (STEINKOFF, B. 37, 4624), mit einem Überschuß von alkoholischer Kalilauge chlormalonsaures Kalium (C., G., B. 15, 605). Gibt mit alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur Chlormalonsäurediamid  $CHCl(CO \cdot NH_2)_2$  (C., Br., A. 209, 230), beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130–140° die Verbindung  $NH[CH(CO \cdot NH_2)_2]_2$  (C., G., B. 15, 607). In einem Falle erhielten CONRAD und GUTHEIT (B. 15, 607) bei der Einw. von alkoholischem Ammoniak auf den Diäthylester unter nicht genauer ermittelten Bedingungen Aminomalonsäurediamid  $H_2N \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ . Chlormalonsäureester gibt beim Kochen mit Anilin Anilinomalonsäuredianilid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$  (C., Br., A. 209, 231). Beim Eintragen von Chlormalonsäurediäthylester in eine Natriumäthylatlösung erhält man eine Lösung von Natrium-chlormalonsäurediäthylester (C., A. 209, 243), der aus dieser Lösung durch Ligroin gefällt wird (Br., B. 16, 1045). Läßt man den Chlormalonsäurediäthylester einige Zeit mit alkoholischem Natriumäthylat stehen und erwärmt dann auf dem Wasserbade, so erhält man Äthylentetracarbonsäure-tetraäthylester (C., G., A. 214, 76) und geringe Mengen symm. Äthantetracarbonsäure-tetraäthylester (Br., B. 29, 1288). Bei der Umsetzung von Malonsäurediäthylester und Chlormalonsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht symm. Äthantetracarbonsäure-tetraäthylester (C., Br., A. 214, 68). Chlormalonsäurediäthylester gibt mit Natriumäthylat und Benzylchlorid Benzylchlormalonsäurediäthylester (C., A. 209, 243).

**Diamid**  $C_3H_5O_2N_2Cl = H_2N \cdot CO \cdot CHCl \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Chlormalonsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur (CONRAD, BISCHOFF, A. 209, 231). — Tafeln. F: 170°. Zersetzt sich bei 175°. Leicht löslich in heißem Wasser, kochendem Alkohol und Aceton.

**Äthylester-nitril, Chlorcyanessigsäureäthylester**  $C_3H_5O_2NCl = NC \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Chlorierung von Cyanessigsäureäthylester (HENRY, C. r. 104, 1620). —  $Kp$ : 190°. Riecht stechend nach Chlorpikrin.

**Dichlorpropandisäure, Dichlormalonsäure**  $C_3H_2O_4Cl_2 = HO_2C \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$ . B. und Darst. Man tröpfelt 27,5 g Sulfurylchlorid zu einer gekühlten Aufschwemmung von 10,4 g Malonsäure in 100 ccm wasserfreiem Äther und erwärmt das Gemisch, gelinde, bis die Malonsäure gelöst ist (CONRAD, REINBACH, B. 35, 1815). — Flüssig. — Gibt in Wasser oder Äther mit Anilin ein Anilinsalz  $2C_6H_5 \cdot NH_2 + C_3H_2O_4Cl_2$  (s. bei Anilin, Syst. No. 1598).

**Dimethylester**  $C_5H_8O_4Cl_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Methylalkohol auf das Hexachlorcyclohexantrion-(1.3.5)  $OC \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot CCl_2$  (Syst. No. 694), neben Tetrachloraceton (ZINCKE, KEGEL, B. 23, 244). — Ist nicht in reinem Zustande erhalten worden. Der rohe Dimethylester gibt mit Ammoniak Dichlormalonsäurediamid neben wenig Dichloressigsäureamid.

**Diäthylester**  $C_7H_{10}O_4Cl_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlor in Chlormalonsäurediäthylester, der auf 120° erhitzt wird (CONRAD, BRÜCKNER, B. 24, 2993). Aus Dichlormalonsäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (CONRAD, REINBACH, B. 35, 1815). — Flüssig.  $Kp$ : 231–234°;  $D_4^{20}$ : 1,268 (C., B., B. 24, 2994). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (C., B.). — Gibt mit kalt gehaltener alkoholischer Kalilauge im Überschuß einen Krystallbrei, der aus einem Gemisch von dichlormalonsaurem und mesoxal-saurem Kalium zu bestehen scheint (C., B., B. 24, 2994). Liefert mit alkoholischem Ammoniak Dichlormalonsäurediamid und Dichloressigsäureamid (C., B., B. 24, 2994).

**Diamid**  $C_3H_4O_2N_2Cl_2 = H_2N \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus rohem Dichlormalonsäure-dimethylester und Ammoniak (von 25%), neben Dichloracetamid (ZINCKE, KEGEL, B. 23, 245). Aus Dichlormalonsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak, neben Dichloracetamid (CONRAD, BRÜCKNER, B. 24, 2994). Beim Einleiten von Chlor in eine kalte, wäsr. Lösung von Malonsäurediamid (Z., K., B. 23, 246). Durch Einw. von Ammoniak auf symm. Tetrachloracetondicarbon-säurediäthylester (DOOTSON, Soc. 75, 171). — Tafeln

oder Nadeln (aus Wasser) (Z., K.). F: 203° (Z., K.), 204–205° (D.). Leicht löslich in heißem Wasser (D.), schwer in Äther, Benzol und Benzin (Z., K.; C., B.).

**Amid-nitril, Dichlorcyanacetamid**  $C_2H_3ON_2Cl_2 = NC \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Monoklin prismatische Krystalle. D<sup>20</sup>: 2,116 (FELS, Z. Kr. 32, 401).

**Brompropandisäure, Brommalonsäure**  $C_3H_3O_4Br = HO_2C \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Durch Bromierung von Malonsäure in Eisessig (LUTZ, B. 35, 2552). Durch Bromierung von saurem malonsaurem Natrium in wäbr. Lösung (CONRAD, REINBACH, B. 35, 1816). Durch Behandlung von Dibrommalonsäure in wäbr. Lösung mit Natriumamalgam, neben viel Malonsäure (PETRIEW, Z. 10, 65; B. 11, 415), — Darst. Man übergießt 10,4 g Malonsäure mit 75 ccm Äther und tropft langsam 16 g Brom ein (CONRAD, REINBACH, B. 35, 1816). — Nadeln (aus Äther) (PETRIEW); Tafeln (aus Aceton + Benzol) (LUTZ). F: 112° (Zers.) (LUTZ), ca. 113° (Zers.) (C., R.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (P.). — Gibt beim Digerieren mit Silberoxyd Tartronsäure (P.). Reagiert mit Ammoniak in Methylalkohol unter Bildung von Aminomalonsäure (LUTZ, B. 35, 2549). Liefert in wäbr. Lösung mit Anilin bei Zimmertemperatur anilinomalonsaures Anilin (Syst. No. 1649) (C., R., B. 35, 513). —  $K_2C_2HO_4Br$ . Nadeln (C., R., B. 35, 1816). —  $AgC_2H_3O_4Br$ . Nadeln (P., Z. 10, 72; B. 11, 416). —  $Ag_2C_2HO_4Br$ . Krystallpulver (P., Z. 10, 71).

**Dimethylester**  $C_3H_5O_4Br = CH_3 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Brommalonsäure und Methylalkohol mittels Chlorwasserstoffs (CONRAD, REINBACH, B. 35, 1816). Durch Bromierung von Malonsäuredimethylester (BISCHOFF, B. 40, 3135). — Kp: 215–225° (C., R., B. 35, 1816); Kp<sub>15</sub>: 112,5–113° (B., B. 40, 3135). — Gibt mit Anilin Anilinomalonsäuredimethylester (C., R., B. 35, 1816). Liefert bei der Einw. von Benzylpiperidin Äthylentetracarbonsäuretetramethylester (WEDEKIND, B. 34, 2078).

**Diäthylester**  $C_7H_{11}O_4Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester (KNOVENAGEL, B. 21, 1355). — Flüssig. Kp: 233–235° (Zers.) (K.); Kp<sub>25</sub>: 150–152° (BISCHOFF, B. 40, 3135). D<sub>4</sub>: 1,426 (CONRAD, BRÜCKNER, B. 24, 2997). — Geht durch Kochen mit trockenem Kaliumcarbonat in Benzol glatt in Äthylentetracarbonsäureester über (BLANK, SAMSON, B. 32, 860). Liefert beim Kochen mit Kaliumacetat in absolutem Alkohol Acetyl-tartronsäurediäthylester  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  und Äthylentetracarbonsäuretetraäthylester (C., B., B. 24, 2998). Setzt sich mit o- bzw. p-Nitro-phenolnatrium zu o- bzw. p-Nitro-phenoxy-malonsäurediäthylester um (BISCHOFF, B. 40, 3140, 3148).

**Mononitril, Bromcyanessigsäure**  $C_2H_3O_2NBr = NC \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Dibromessigsäure mit alkoholischem Kaliumcyanid (PETRIEW, Z. 10, 161; B. 11, 416). — Flüssig. — Geht beim Kochen mit Kalilauge in Tartronsäure über.

**Äthylester-nitril, Bromcyanessigsäureäthylester**  $C_4H_7O_2NBr = NC \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von 2 At.-Gew. Brom auf Cyanessigsäureäthylester bei 150° (GOLDTHWAITE, Am. 30, 466). Bei der Einw. von 2 At.-Gew. Brom auf Natriumcyanessigsäureäthylester in Schwefelkohlenstoff (THORPE, YOUNG, Soc. 77, 938). — Farbloses Öl von stechendem Geruch. Siedet bei 195–200° unter gewöhnlichem Druck mit beträchtlicher Zersetzung (G.); Kp<sub>40</sub>: ca. 135° (ERRERA, PERCIABOSCO, B. 33, 2979); Kp<sub>15</sub>: 110–112° (G.). — Scheidet aus Kaliumjodid in wäbr. Lösung Jod ab (G.). Über die Einw. von Natriumcyanessigsäureäthylester auf Bromcyanessigsäureäthylester s. S. 535, Z. 15 v. u.

**Dinitril**  $C_2HN_2Br = NC \cdot CHBr \cdot CN$ . B. Beim Versetzen von 10 g Malonsäuredinitril in wenig Wasser mit 24,8 g Brom (HESSE, Am. 18, 728); man erwärmt schließlich. — F: 65–66°.

**Chlorbrommalonsäuredimethylester**  $C_3H_5O_4ClBr = CH_3 \cdot O_2C \cdot CClBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Chlormalonsäuredimethylester und Brom (BISCHOFF, B. 40, 3157). — Blättrige Krystalle (aus Methylalkohol) (B.). F: 40–42° (B.), 37° (CONRAD, REINBACH, B. 35, 1817). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, schwer löslich in Ligroin (B.). — Gibt mit p-Nitro-phenolnatrium in siedendem Xylol den bei 175° schmelzenden Bis-[p-nitro-phenoxy]-malonsäuredimethylester  $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O)_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$  (Syst. Nr. 523) (B.).

**Chlorbrommalonsäurediäthylester**  $C_7H_{11}O_4ClBr = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CClBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Chlormalonsäurediäthylester und Brom (CONRAD, BRÜCKNER, B. 24, 2995). — Siedet unter gewöhnlichem Druck bei 239–241° mit teilweiser Zersetzung (C., B.). Kp<sub>25</sub>: 136–139° (C., B.). D<sub>4</sub>: 1,467 (C., B.). — Gibt mit p-Nitro-phenolnatrium in siedendem Xylol den bei 144° schmelzenden Bis-p-nitro-phenoxy-malonsäurediäthylester (BISCHOFF, B. 40, 3169).

**Dibrompropandisäure, Dibrommalonsäure**  $C_3H_3O_4Br_2 = HO_2C \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Eintragen von Malonsäure in eine Lösung von Brom in Chloroform (PETRIEW,

*B.* 7, 401; *JK.* 10, 67; vgl. dazu WILLSTÄTTER, *B.* 35, 1374). — *Darst.* Man übergießt 25 g Malonsäure mit 50 g konz. Ameisensäure (*D.* 1,2), gibt auf einmal 78 g Brom hinzu, setzt die Flüssigkeit den Sonnenstrahlen aus und mäßigt, sobald die äußerst heftige Reaktion einsetzt, diese durch Kühlung mit einer Kältemischung (WILLSTÄTTER, *B.* 35, 1375). Durch Zutropfen von 64 g Brom zu 20,8 g Malonsäure, welche mit 20 ccm verdünnter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure übergossen wird, unter Eiskühlung (CONRAD, REINBACH, *B.* 35, 1817). — Prismen und Nadeln. *F.* 130–131° (Zers.) (*W.*), 147° (Zers.) (*C., R.*). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Benzol, Petroläther (*C., R.*). Lösungs- und Neutralisationswärme: MASSOL, *A. ch.* [7] 1, 200. — Spaltet beim Schmelzen Kohlendioxyd ab (*C., R.*). Geht beim gelinden Erwärmen mit Wasser unter Abspaltung von Kohlendioxyd glatt in Dibromessigsäure über (*W.; C., R.*). Gibt beim Kochen mit Barytwasser Mesoxalsäure (PETRIEW, *B.* 7, 402; *JK.* 10, 72; *C., R.*, *B.* 35, 1819). —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{Br}_2$  Prismen und Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (*W.*, *B.* 35, 1376). —  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{Br}_2$  Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen (*C., R.*, *B.* 35, 1818). — Silbersalz. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser (*P.*, *B.* 7, 402; *JK.* 10, 68; *C., R.*, *B.* 35, 1818). — Bariumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (*P.*, *B.* 7, 402; *JK.* 10, 68). —  $\text{PbC}_2\text{O}_4\text{Br}_2$  Nadeln. Explodiert beim Erhitzen (*C., R.*, *B.* 35, 1818).

**Dimethylester**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Durch Bromierung von Malonsäuredimethylester im diffusen Licht unter Kühlung (WILLSTÄTTER, *B.* 35, 1376). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von Dibrommalonsäure (CONRAD, REINBACH, *B.* 35, 1819). — Nadeln. *F.* 67° (BISCHOFF, *B.* 40, 3158), 64° (*C., R.*), 63–65° (*W.*). Sehr wenig löslich in Petroläther, ziemlich in Alkohol (*W.*). — Liefert mit Dimethylamin in Benzol Tetramethyldiaminomalonsäuredimethylester  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{C}(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_2$  (*W.*, *B.* 35, 1385).

**Diäthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Malonsäurediäthylester mit Brom im direkten Sonnenlicht (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 3001). Aus Brommalonsäurediäthylester mit Brom im direkten Sonnenlicht (*C., Br.*, *B.* 24, 3001). Man trägt Brom in ein Gemisch von Malonsäure und amorphem Phosphor ein und behandelt das Reaktionsprodukt mit absolutem Alkohol (AUWERS, BERNHARDT, *B.* 24, 2217, 2229). Durch Einw. von Brom auf  $\beta,\beta$ -Diäthoxy-acrylsäureäthylester (REITTER, WEINDEL, *B.* 40, 3360). — Flüssig. Siedet unter gewöhnlichem Druck bei 250–256° mit teilweiser Zersetzung (*C., Br.*);  $\text{Kp}_{25}$ : 154° (BISCHOFF, *B.* 30, 490);  $\text{Kp}_{25}$ : 145–155° (fast unzersetzt) (*C., Br.*);  $\text{Kp}_{14}$ : 126–131° (*R., W.*). — Gibt beim Erwärmen seiner Benzollösung mit Natrium Äthylentetracarbonsäuretetraäthylester (*C., Br.*, *B.* 24, 3004). Liefert mit alkoholischem Ammoniak Diaminomalonsäurediamid  $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2$  (s. bei Mesoxalsäure, Syst. No. 292) und Dibromessigsäureamid (*C., Br.*, *B.* 24, 3002). Überführung in Diäthoxymalonsäurediäthylester mittels Natriumäthylate: CURTISS, *Am.* 19, 696; vgl. BISCHOFF, *B.* 30, 490. Geht beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat teilweise in Mesoxalsäurediäthylester über (*C., Br.*, *B.* 24, 3004). Setzt sich mit Phenolnatrium in siedendem Alkohol zu Diphenoxy-malonsäurediäthylester  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O})_2\text{C}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (Syst. No. 516) um (*C., Br.*, *B.* 24, 3004). Analog verläuft die Reaktion mit den Natriumsalzen der Nitrophenole in siedendem Xylol (*Br.*, *B.* 40, 3156, 3169). Mit Anilin entsteht Dianilinomalonsäurediäthylester  $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH})_2\text{C}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (Syst. No. 1654) (CURTISS, *Am.* 19, 695).

**Trichlorid**  $\text{C}_2\text{O}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2 = \text{ClOC}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{COCl}$ . *B.* Aus Dibrommalonsäure und Phosphorpentachlorid in siedendem Äther (STAUDINGER, BEREZA, *B.* 41, 4465). — Öl. Erstarrt bei Zimmertemperatur krystallinisch.  $\text{Kp}_{15}$ : 75–77°. — Gibt in Äther oder Essigester mit Zink Kohlensuboxyd.

**Dibromid**  $\text{C}_2\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{BrOC}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{COBr}$ . *B.* Aus Kohlensuboxyd und Brom (STAUDINGER, KLEVER, *B.* 41, 907). — Öl.  $\text{Kp}_{15}$ : 91–92°. — Gibt mit Zink in absolutem Äther Kohlensuboxyd.

**Diamid**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Brom in eine wäbr., auf 70–80° erwärmte Lösung von Malonsäurediamid (FREUND, *B.* 17, 782). Beim Kochen von Pentabrom-acetylacetamid  $\text{CBr}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  mit alkoholischem Ammoniak (STOKES, v. PROHMANN, *B.* 19, 2699). — Nadeln oder Säulen (aus verdünntem Alkohol) (*F.*). *F.* 206° (Zers.) (*F.*), 200,5° (*Sto., v. P.*), 200° (STAUDINGER, KLEVER, *B.* 41, 908 Anm. 1). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol oder Eisessig (*F.*). — Zerfällt beim Kochen mit Kalkmilch in Kohlensäure, Ammoniak und Bromoform (*F.*). Liefert beim Kochen mit Silberoxyd mesoxal-saures Ammonium (*F.*). Hydrazinhydrat erzeugt Mesoxalsäurediamidhydrazon  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{N}:\text{C}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2$  (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* 67, 1002). Analog wirkt Phenylhydrazin (*R., O.*). —  $\text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$ . Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol (*F.*, *B.* 17, 785).

**Amid-nitril, Dibromcyanacetamid**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ON}_2\text{Br}_2 = \text{NC}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Aus Cyanacetamid in kaltem Wasser durch Brom (HESSE, *Am.* 18, 725). — Monoklin prisma-

tische Krystalle (FELS, *Z. Kr.* 32, 401). F: 120,5° (Zers.) (H.).  $D_{41}^{20}$ : 2,375 (F.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (H.).

Dinitril  $C_2N_2Br_2 = NC \cdot CBr_2 \cdot CN$ . B. Aus Malonsäuredinitril in Wasser mit 4 At.-Gew. Brom (HESSE, *Am.* 18, 729). — F: 123,5–124°.

Dijodpropandisäure, Dijodmalonsäure  $C_3H_2O_4I_2 = HO_2C \cdot CI_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Jod + Jodsäure auf Malonsäure in ameisensaurer Lösung (WILLSTÄTTER, *B.* 35, 1377). — Hellgelbe Krystalle (aus wasserfreier Ameisensäure). F: 119–120° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Spaltet in wäbr. Lösung Kohlensäure unter Bildung einer jodierten Essigsäure und anderer Produkte ab. Zerfällt in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und bei längerem Stehen in wasserfreier Ameisensäure unter Abscheidung von Jod.

Dimethylester  $C_6H_4O_4I_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CI_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Dibrommalonsäuredimethylester und feingepulvertem Kaliumjodid in wenig Alkohol (WILLSTÄTTER, *B.* 35, 1378). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 79–80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Die Lösungen färben sich bald braun.

Nitromalonsäuredimethylester  $C_5H_7O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Bromnitromalonsäuredimethylester in Alkohol mittels Kalilauge (WILLSTÄTTER, HOTTENBOTH, *B.* 37, 1780), sowie bei der Einw. einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Kaliumjodid in Wasser (WI., H., *B.* 32, 1781). In geringer Menge durch Einw. von Stickstoffdioxid auf Isonitrosomalonsäuredimethylester bei 0°, neben Mesoxalsäuredimethylester und dessen Hydrat (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 137, 198; *Bl.* [3] 29, 965). — *Darst.* Beim Eintragen von 1 Tl. Malonsäuredimethylester in 5 Tle. absolute abgekühlte Salpetersäure; man gießt nach einer halben Stunde auf angefeuchtete Soda, schüttelt mit Äther aus, übersättigt dann den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Chloroform aus (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 8, 283). Beim Eintragen von Malonsäuredimethylester in die dreifache Menge rauchender Salpetersäure (WI., H., *B.* 37, 1779; vgl. WAHL, *Bl.* [3] 25, 926). Gelbliches Öl. Leicht löslich in Alkalien (F., K.). — Zur Konstitution der Salze vgl.: HANTZSCH, *B.* 40, 1526; CURTISS, KOSTALEK, *Am. Soc.* 33, 963. —  $NH_4C_5H_7O_4N$ . Schwach gelbliche Krystalle (aus Wasser) (B., WA.). Schmilzt gegen 166° unter Zersetzung (F., K.). Schwer löslich in absolutem Alkohol (F., K.). — Kaliumsalz. Hellgelbe rautenförmige Tafeln und Blätter (aus Alkohol). F: 206–206,5°. Sehr leicht löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen im Reagensrohr (WI., H.).

Nitromalonsäurediäthylester  $C_7H_{11}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. nitrosor Gase auf Malonsäurediäthylester, neben anderen Produkten (CURTISS, KOSTALEK, *Am. Soc.* 33, 966, 970; vgl. CURTISS, *Am.* 35, 483). Beim Einleiten von Ammoniak in eine absolut-ätherische Lösung von Bromnitromalonsäurediäthylester (WILLSTÄTTER, HOTTENBOTH, *B.* 37, 1784). Aus Bromnitromalonsäurediäthylester mittels einer wäbr. Lösung von Kaliumjodid (WI., H., *B.* 37, 1781). Durch Einw. von Stickstoffdioxid auf Isonitrosomalonsäurediäthylester bei 0° neben Mesoxalsäurediäthylester (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* 137, 197; *Bl.* [3] 29, 963). — *Darst.* Man gibt 50 g Malonsäurediäthylester zu 150 g gewöhnlicher rauchender Salpetersäure, wobei die Temperatur nicht über 30° steigen darf, und überläßt das Reaktionsgemisch 1 Stunde unter zeitweiliger Kühlung sich selbst (WAHL, *C. r.* 132, 1052; *Bl.* [3] 25, 926). Man gibt Malonsäurediäthylester zu dem fünffachen Gewicht gut gekühlter absoluter Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 8, 283). Man erzielt hierbei eine Nitrierung von etwa 60% des Malonsäurediäthylesters, wenn man das Reaktionsgemisch durch Stehen bei Zimmertemperatur sich erwärmen läßt, dann schnell durch Einstellen in eine Kältemischung abkühlt und Erwärmung und Abkühlung mehrmals wechselweise sich folgen läßt (RATZ, *M.* 25, 701).

Farbloses Öl von fruchtartigem Geruch (CU., KO., *Am. Soc.* 33, 972).  $Kp_{77-78}^{152^\circ}$  bis 153° (CU., KO., *Am. Soc.* 33, 970);  $Kp_{74}^{134-135^\circ}$  (BOU., WA., *C. r.* 137, 198; *Bl.* [3] 29, 965);  $Kp_{70}^{127^\circ}$  (WA., *C. r.* 132, 1053; *Bl.* [3] 25, 927).  $D_4^{20}$ : 1,220;  $D_4^{25}$ : 1,1988 (WA.). Unlöslich in Wasser (FR., KL., *R.* 8, 284). Erteilt in Berührung mit viel Wasser diesem eine gelblich grüne Farbe (infolge Übergangs in die aci-Form) (CU., KO., *Am. Soc.* 33, 972). Leitfähigkeit bei 25°: HANTZSCH, *B.* 40, 1529. — Das Ammoniumsalz gibt bei der Elektrolyse der wäbr. Lösung Dinitroäthantetracarbonsäuretetraäthylester (ULPIANI, GASPARI, *G.* 32 II, 235). Das Kaliumsalz zerfällt beim Kochen seiner wäbr. Lösung mit Kalilauge unter Bildung von Kohlensäure und Nitroessigsäureäthylester (WAHL, *C. r.* 132, 1053; *Bl.* [3] 25, 927). Nitromalonsäurediäthylester gibt beim Erhitzen mit absolut-alkoholischem oder mit wäbr. Ammoniak im Rohr auf 100° Nitroacetamid; daneben entsteht mit alkoholischem

Ammoniak Urethan, mit wäBr. Ammoniak infolge seiner Einw. auf das zunächst entstehende Urethan Harnstoff (RATZ, *M.* 25, 703). — Erhitzt man das Ammoniumsalz des Nitromalonsäurediäthylesters mit Methyljodid und verdünntem Alkohol unter Rückfluß oder im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade, so entsteht Nitro-methylmalonsäurediäthylester (ULPIANI, *R. A. L.* [5] 12 I, 441). Bei der Einw. von Formaldehyd auf das Ammoniumsalz entsteht eine Verbindung  $C_{16}H_{25}O_{13}N_3$  (s. u.) (BATTAGLIA, *G.* 38 I, 356).

Salze. Zur Konstitution der Salze vgl.: HANTZSCH, *B.* 40, 1526; CURTISS, KOSTALEK, *Am. Soc.* 33, 963. —  $NH_4C_4H_5O_6N$ . Farblose Blättchen (aus Alkohol) (HA., *B.* 40, 1528). F: 150° (FR., KL., *R.* 8, 285; UL., *R. A. L.* [5] 12 I, 441; HA., *B.* 40, 1528), 151,5–152° (CU., KO., *Am. Soc.* 33, 972), 152–153° (RATZ, *M.* 25, 702), 162° (WI., HO., *B.* 37, 1784). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, fast unlöslich in Äther (RATZ, *M.* 25, 702). Die Lösungen in Wasser (HA., *B.* 40, 1528) und in absolutem Alkohol sind gelb gefärbt (CU., KO., *Am. Soc.* 33, 972). —  $NaC_4H_5O_6N$ . Nadeln (aus Alkohol). Die Krystalle sind farblos (HANTZSCH, *B.* 40, 1528). Leicht löslich in Wasser (WAHL, *C. r.* 132, 1052; BL. [3] 25, 927). Die wäBr. Lösung ist gelb gefärbt (HA., *B.* 40, 1528). —  $KC_4H_5O_6N$ . Gelbe Form. *B.* Aus konz.-alkoholischer Lösung des Nitromalonsäurediäthylesters mit der berechneten Menge Kaliumäthylat (HA., *B.* 40, 1528). Tiefgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 154° (HA.). Sehr leicht löslich in Wasser, heißem Aceton, Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin, Äther (CU., KO., *Am. Soc.* 33, 971). Farblose Form. *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Nitromalonsäurediäthylesters mit Kaliumacetat in Methylalkohol (HA., *B.* 40, 1528). Farblose Prismen. F: 154°. Löst sich in Wasser mit gelber Farbe. — Silbersalz. Farblose Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schwärzt sich ziemlich rasch (HA., *B.* 40, 1528). —  $Pb(C_4H_5O_6N)_2$ . *B.* Aus Nitromalonsäurediäthylester und Bleioxyd (HA., *B.* 40, 1528). Farblose Nadeln.

Verbindung  $C_{16}H_{25}O_{13}N_3$  [vielleicht  $(C_4H_5O_6C)_2C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(NO_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ ]. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. BATTAGLIA, *G.* 38 I, 356. *B.* Aus 10 g des Ammoniumsalzes des Nitromalonsäurediäthylesters in 50 ccm Wasser und 15 bis 20 ccm einer 40%igen Formaldehydlösung (ULPIANI, PANNAIN, *G.* 33 I, 379). — Farblose Krystalle (aus Essigsäure). F: 46° (U., P.). Löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure (U., P.). Zersetzt sich bei längerer Einw. von Salzsäure oberhalb 100°, sowie mit kalter Natriumalkoholatlösung (U., P.). Gibt mit salpetriger Säure das Nitrosamin  $C_{16}H_{24}O_{13}N_4$  (s. u.) (B.; *G.* 38 I, 358). Liefert bei der Einw. von überschüssigem Formaldehyd und Ammoniak eine Verbindung  $C_7H_{12}O_2N_4$  (?) (s. u.) (U., P., *G.* 33 I, 380).

Nitrosamin  $C_{16}H_{24}O_{13}N_4$  der Verbindung  $C_{16}H_{25}O_{13}N_3$ . *B.* Aus der Verbindung  $C_{16}H_{25}O_{13}N_3$  in essigsaurer Lösung mit Kaliumnitritlösung (B., *G.* 38 I, 358). — Hellgelbes Öl.

Verbindung  $C_7H_{12}O_2N_4$  (?). *B.* Bei der aufeinanderfolgenden Einw. von 40%iger Formaldehydlösung und von Ammoniak auf die Verbindung  $C_{16}H_{25}O_{13}N_3$  (s. o.) (ULPIANI, PANNAIN, *G.* 33 I, 380). Aus Nitromalonsäurediamid mit Formaldehyd und Ammoniak (U., P.). — Nadeln. Sublimiert gegen 170°. Löslich in Wasser, Alkohol und Acetessigester. — Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht eine Verbindung  $C_6H_{10}O_4N_6$  (?) (s. u.). Addiert in Eisessig 2 At.-Gew. Brom. —  $C_7H_{12}O_2N_4 + HCl$ . Krystalle. F: 196° (Zers.). — Hydrobromid. Krystalle. Schmilzt bei etwa 196°. —  $C_7H_{12}O_2N_4 + HI$ . Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei etwa 202°. —  $C_7H_{12}O_2N_4 + AgNO_3$ . Nadeln. Schmilzt bei etwa 206°. —  $C_7H_{12}O_2N_4 + HgCl_2$ . Nadeln. Schmilzt bei etwa 187° (Zers.).

Verbindung  $C_7H_{10}O_2N_4Br_2$  (?). *B.* Bei Einw. von Brom in Eisessig auf die wäBr. Lösung der Verbindung  $C_7H_{12}O_2N_4$  (s. o.) (ULPIANI, PANNAIN, *G.* 33 I, 385). — Nadeln. — Liefert beim Erhitzen in Wasser, Alkohol oder Essigsäure unter Bromabspaltung das Hydrobromid der Verbindung  $C_7H_{12}O_2N_4$ .

Verbindung  $C_6H_{10}O_4N_6$  (?). *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf die Verbindung  $C_7H_{12}O_2N_4$  (s. o.) (ULPIANI, PANNAIN, *G.* 33 I, 384). — Tafeln und Prismen (aus Alkohol); Prismen (aus Chloroform). F: 192–193°. Sehr leicht löslich in Essigester.

Nitropropandiamid, Nitromalonsäurediamid  $C_3H_4O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Eintragen von Malonsäurediamid in rauchende Salpetersäure unter Eiskühlung (RUHEMANN, ORTON, *Soc.* 67, 1005; ULPIANI, FERRETTI, *G.* 32 I, 208). Durch Einw. von ausgekochter Salpetersäure auf das in konz. Schwefelsäure suspendierte Malonsäurediamid (RATZ, *M.* 25, 58). Durch Einw. von Natriumnitritlösung auf die eiskühlte salzsaure Lösung von Malonsäurediamid (RA.). Aus Isonitrosomalonsäurediamid in schwefelsaurer Lösung mittels Kaliumpermanganats (RA., *M.* 25, 113). Beim Erhitzen von Bromnitromalonsäurediamid mit Alkohol allein oder mit Alkohol in Gegenwart von etwas Natriumacetat oder Alkali im geschlossenen Rohr (RA., *M.* 25, 699). — *Darst.* Man suspendiert 1 Tl. Malonsäurediamid in 5 Tln. Wasser und gibt bei 10° 8,3 Tle. kalte rauchende Salpetersäure (D: 1,48–1,49) hinzu (RA., *M.* 25, 58). — Sechsseitige Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 172° (RU., O.). Leitfähigkeit bei 25°: HANTZSCH, *B.* 40, 1527. — Macht aus Carbonaten Kohlensäure frei (RA., *M.* 25, 59). Liefert farblose Salze (HA., *B.* 40, 1527). Elektrolyse:

ULPIANI, GASPARINI, *G.* 32 II, 242. Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgame in Wasser Aminomalonsäure (RU., O., *Soc.* 67, 1006). Die Einw. von Brom in Wasser führt zu Bromnitromalonsäurediamid (RA., *M.* 25, 693). Beim Kochen mit Wasser entstehen Isonitrosomalonsäurediamid, eine Verbindung  $(C_6H_9O_5N_2)_x$  (s. u.) und eine Verbindung  $(C_6H_{11}O_5N_2)_x$  (s. u.); daneben tritt teilweise Verseifung und vollständiger Zerfall unter Bildung von Kohlensäure und Blausäure ein (RA., *M.* 25, 63). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° in Hydroxylamin, Ameisensäure, Ammoniak und Kohlensäure (RA., *M.* 25, 691). Gibt mit konz. Schwefelsäure Oxalsäuremonoamidoxim und Furoxan-

dicarbonsäurediamid 
$$\begin{array}{c} H_2N \cdot CO \cdot C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} \cdot CO \cdot NH_2 \\ \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{array}$$
 (Syst. No. 4645) (ULPIANI, FERRETTI, *G.*

32 I, 209; ULPIANI, *G.* 35 II, 9; WIELAND, GMELIN, *A.* 367, 80). Spaltet mit Alkalien nur eine  $-CO \cdot NH_2$ -Gruppe ab, wobei sich Cyansäure und Nitroacetamid bilden (RA., *M.* 25, 706; 26, 1487). Gibt beim Kochen mit Anilin Carbanilid (RU., O., *Soc.* 67, 1006). —  $KC_2H_4O_4N_2$ . Nadeln, reichlich in Wasser löslich (RU., O., *Soc.* 67, 1005). —  $AgC_2H_4O_4N_2$ . Weiße Krystalle (RU., O.). —  $Pb(C_2H_4O_4N_2)_2$ . Krystalle (RU., O.).

Verbindung  $(C_6H_{11}O_5N_2)_x$ . B. Beim Kochen von Nitromalonsäurediamid mit Wasser, neben Isonitrosomalonsäurediamid und der Verbindung  $(C_6H_9O_5N_2)_x$  (RATZ, *M.* 25, 114). — Citronengelbe Krystalle.

Verbindung  $(C_6H_9O_5N_2)_x$ . B. Beim Kochen von Nitromalonsäurediamid mit Wasser, neben Isonitrosomalonsäurediamid und der Verbindung  $(C_6H_{11}O_5N_2)_x$  (RATZ, *M.* 25, 114). — Gelbes Pulver. Liefert beim Kochen mit Kalilauge die Verbindung  $(C_6H_9O_5N_2)_x$ .

Verbindung  $(C_6H_9O_5N_2)_x$ . B. Beim Kochen der Verbindung  $(C_6H_9O_5N_2)_x$  (s. o.) mit Kalilauge (RATZ, *M.* 25, 118). —  $(Ag_4C_6H_9O_5N_2)_x$ .

Nitromalonsäure-äthylester-nitril, Nitrocyanessigsäureäthylester  $C_6H_9O_4N_2 = NC \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Kaliumsalz entsteht aus Isonitrosocyanessigsäureäthylester in Wasser durch Oxydation mit Kaliumpermanganat unter gelinder Erwärmung (CONRAD, SCHULZE, *B.* 42, 737). — Das Kaliumsalz gibt mit konz. Ammoniak fulminursäures Kalium (C., SCH., *B.* 42, 740). — Kaliumsalz. Krystalle. F: 240° (C., SCH.). —  $AgC_2H_5O_4N_2$ . Prismen (aus heißem Wasser) (C., SCH.).

Nitropropanamidnitril, Nitromalonsäure-amid-nitril, Nitrocyanacetamid, Fulminursäure, („Isocyanursäure“)  $C_3H_3O_3N_3 = NC \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl.: STEINER, *B.* 9, 784; NEF, *A.* 280, 328; CONRAD, SCHULZE, *B.* 42, 739. — B. Durch freiwillige Zersetzung des Nitromalondialdehyddioxims  $O_2N \cdot CH(CH:N \cdot OH)_2$  in wäßr. Lösung (HILL, HALE, *Am.* 29, 260). Beim schwachen Erwärmen von Isonitrosocyanacetamid mit Kaliumpermanganatlösung (CONRAD, SCHULZE, *B.* 42, 739). Aus dem Kaliumsalz des Nitrocyanessigsäureäthylesters mit konz. wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (CONRAD, SCHULZE, *B.* 42, 740). Beim Kochen von Knallquecksilber mit Wasser (LIEBIG, *A.* 95, 282; EHRENBURG, *J. pr.* [2] 32, 98). Beim Erwärmen von Knallquecksilber mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 80° (STEINER, *B.* 9, 781). Beim Kochen von Knallquecksilber mit einer wäßr. Lösung von Ammoniumchlorid oder Alkalichloriden (LIEBIG, *A.* 95, 283, 285, 286) oder Alkalijodiden (SCHISCHKOW, *A.* 97, 56; 101, 214). Beim Eintragen von Knallquecksilber in eine wäßr. Rhodanammoniumlösung, die auf 60° erwärmt ist (EHRENBURG, *J. pr.* [2] 30, 64). Beim Kochen von Furoxandicarbonsäurediamid  $H_2N \cdot CO \cdot C \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown \end{array} \cdot CO \cdot NH_2$

$$\begin{array}{c} \parallel \\ N \cdot O \cdot N \end{array}$$
 (Syst. No. 4645) (vgl. WIELAND, GMELIN, *A.* 367, 80) mit konz.

Ammoniak (ULPIANI, *G.* 35 II, 16). Zur Gewinnung der freien Fulminursäure stellt man aus den Alkalisalzen in Wasser durch Silbernitrat das Silbersalz oder durch basisch essigsaures Bleioxyd das basische Bleisalz dar und zerlegt das erstere durch Salzsäure oder Schwefelwasserstoff (SCHISCHKOW, *A.* 97, 59), das letztere durch Schwefelwasserstoff (LIEBIG, *A.* 95, 290).

Prismen (aus Alkohol) (SCHISCHKOW, *A.* 97, 59). F: 145° (Zers.) (SCH., *A.* 97, 59; Co., SCH., *B.* 42, 740). Schmilzt unter Zersetzung zwischen 136° und 149° je nach der Art des Erhitzens (HILL, HALE, *Am.* 29, 263). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin (H., HA.). Zersetzt Carbonate (SCH., *A.* 97, 59). — Bei der Elektrolyse des Ammoniumsalzes in wäßr. Lösung entsteht eine weiße, krystallisierbare, saure Verbindung vom Schmelzpunkt 230°, die in Wasser leicht löslich ist (ULPIANI, GASPARINI, *G.* 32 II, 242). Fulminursäure gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ameisensäure Formylaminomalonamid  $HOC \cdot NH \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$  (Co., SCH., *B.* 42, 740). Beim Erhitzen von fulminursäurem Silber mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 110° spaltet sich ein Atom Stickstoff als Hydroxylamin ab (EHR., *J. pr.* [2] 32, 99). Fulminursäure gibt bei Einw. von Chlorkalk Chlorpikrin (SCH., *A.* 101, 214; *A. ch.* [3] 49, 314). Bei der Einw. von Chlor auf das in Äther suspendierte fulminur-

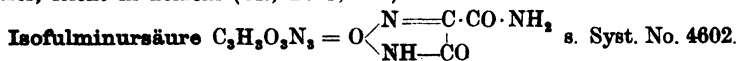
saure Silber entsteht Chlorfulminursäure (EHR., *J. pr.* [2] 32, 111); in analoger Weise entsteht mit Brom Bromfulminursäure (EHR., *J. pr.* [2] 32, 114). Läßt man Brom auf fulminursäures Kalium einwirken, das sich unter Wasser befindet, so erhält man unter Entwicklung



von Kohlendioxyd Dibromfuroxan  $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N} > \text{O}$  (Syst. No. 4621) (KEKULÉ, A. 105, 285; SCHOLL,

BRENNEISEN, B. 31, 643; WIELAND, B. 42, 4193). Das Ammoniumsalz gibt mit konz. Schwefelsäure je nach den Bedingungen eine bei 40° schmelzende Verbindung oder Furoxandicarbonsäurediamid (STEINER, B. 9, 782; U., G. 35 II, 9; STEINKOPF, BOHRMANN, B. 41, 1044; WIELAND, GMELIN, A. 367, 80). Trägt man das Natriumsalz in eine Mischung von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure ein, so entsteht Trinitroacetoneitril (SCH., A. 101, 215; A. ch. [3] 49, 317). Fulminursäure zersetzt sich beim Kochen mit konz. Salzsäure in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und Oxalsäure (STEINER, B. 5, 381). Beim Kochen von fulminursäurem Ammonium mit 50%iger Kalilauge entsteht nitroessigsaures Kalium (STEINKOPF, B. 42, 2029). Bei längerem Kochen von Fulminursäure mit konz. wäßr. Alkalien erhält man außer Ammoniak Kaliumcarbonat und Kaliumoxalat (STEINER, B. 5, 381). — Beim Erhitzen von fulminursäurem Silber mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf etwa 80–90° entsteht der Fulminursäureäthylester  $\text{NC} \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) : \text{NO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (s. bei Mesoxalsäure, Syst. No. 292) (SEIDEL, B. 25, 431; NEF, A. 280, 431); daneben entsteht bei längerem Erhitzen auf 80–90° oder besser auf 100° eine Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$  (s. u.) (SEIDEL, B. 25, 2756; NEF, A. 280, 334). Bei der Einw. von Chlorwasserstoffgas auf das fulminursäure Kalium in Alkohol entsteht eine Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$  (s. u.) neben Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid und Hydroxylaminsalz (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 106). Einw. von Benzoylchlorid auf fulminursäures Kalium: HOLLEMAN, B. 23, 3001.

$\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$  (LIEBIG, A. 95, 285). Monoklin prismatische (ROOD, A. 95, 291; GADOLIN, A. 97, 59; RAMMELSBERG; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 114) Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (LIEBIG). —  $\text{KC}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$  (LIEBIG, A. 95, 286; SCHISCHKOW, A. 97, 56, 58). Monoklin prismatische (GADOLIN, A. 97, 57; RAMMELSBERG, vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 113) Krystalle. Löslich in 10 Tln. kaltem Wasser (SCHL.). Unlöslich in Alkohol und Äther (SCHL.). Schmilzt oberhalb 225° unter Zersetzung und verpufft schließlich (SCHL.). —  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Smaragdgrüne rhombenförmige Krystalle (STEINER, B. 5, 382). —  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3)_2 + 4\text{NH}_3$  (charakteristisch). B. Beim Kochen von Fulminursäure mit einer ammoniakalischen Kupfersalzlösung (SCHISCHKOW, A. 97, 60). Dunkelblaue Prismen. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ammoniak. Bleibt beim Erhitzen an der Luft bis 150° unverändert. Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verpuffen. —  $\text{AgC}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3$ . Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem (LIE., A. 95, 289; SCHL., A. 97, 58). —  $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Löslich in Alkohol (STR., B. 5, 383). —  $\text{Sr}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monoklin prismatische (RAMMELSBERG, vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 114) Krystalle. —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monoklin prismatische (RAMMELSBERG, vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 114) Krystalle. In sehr viel heißem Wasser löslich (LIE., A. 95, 287). —  $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol (STR., B. 5, 382). —  $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3)_2$ . B. Aus Fulminursäure und Mercurinitrat (STR., B. 5, 382). Krystallpulver. —  $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3)_2 + \text{HgO}$ . B. Aus Fulminursäure und Quecksilberoxyd (STR., B. 5, 382). Unlösliches Pulver. —  $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (STR., B. 5, 382).



Metafulminursäure s. Syst. No. 4298.

Desoxyfulminursäure  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_3 = \text{NC} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  s. Syst. No. 292.

Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$ . B. Beim Erhitzen von fulminursäurem Silber mit 1 Mol.-Gew. Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (SEIDEL, B. 25, 2756; NEF, A. 280, 334). — Nadeln mit  $1\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). F: 155° (S.). Ist eine starke Säure (N.). — Beim Erhitzen mit trockenem Ammoniak entsteht eine Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$  (s. u.) (S.).

Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$ . B. Beim Erhitzen der Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$  (s. o.) mit Ammoniak in Chloroform (SEIDEL, B. 25, 2757). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 250° unter Zersetzung. Löst sich in 330 Tln. siedenden Wassers. Unlöslich in Alkohol und Äther.

Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemenge von fulminursäurem Kalium und Alkohol (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 106). — Öl. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Nicht destillierbar. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme unter Spiegelbildung. Verbindet sich mit Ammoniak, Alkylaminen und Anilin. — Verbindung mit Ammo-

niak.  $C_6H_{11}O_5N + NH_3$ . Blättchen. Schmilzt bei  $152^\circ$  und verliert einige Grade höher Ammoniak. Leicht löslich in Wasser. Säuren spalten in Ammoniak und die Verbindung  $C_6H_{11}O_5N$ . — Verbindung mit Anilin  $C_6H_{11}O_5N + C_6H_5 \cdot NH_2$ . Nadeln (aus Äther). F:  $81^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther.

**Chlorfulminursäure**  $C_2H_2O_3N_3Cl = NC \cdot CCl(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$  (?). *B.* Bei der Einw. von trockenem Chlor auf fulminursäures Silber in Gegenwart von wasserfreiem Äther (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 111). — Spieße (aus Chloroform). Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser. Durch Alkalien oder Säuren wird leicht HCl abgespalten. —  $AgC_2HO_3N_3Cl$ . Krystallinischer Niederschlag.  $Ag_2C_2O_3N_3Cl$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Chlornitropropandinitril, Chlornitromalonsäure-dinitril, Chlornitrodicyanmethan**  $C_3O_2N_3Cl = NC \cdot CCl(NO_2) \cdot CN$ . *B.* Beim Erwärmen von Chlorpikrin mit Kaliumcyanid in wäbr.-alkoholischer Lösung (BASSETT, *Soc.* 4, 352; *Z.* 1866, 590). — Wurde in freiem Zustande nicht rein erhalten. —  $3C_3O_2N_3Cl + 4AgNO_3 + 8H_2O$ . Orangefarbener Niederschlag. —  $C_3O_2N_3Cl + 3PbO$ . Orangefarbener Niederschlag.

**Bromnitromalonsäure-dimethylester**  $C_5H_8O_6NBr = CH_3 \cdot O_2C \cdot CBr(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  [oder  $(CH_3 \cdot O_2C)_2C \cdot \overset{O}{\parallel} N \cdot OBr$  (?) bzw.  $(CH_3 \cdot O_2C)_2C : NO \cdot OBr$  (?)]. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Nitromalonsäuredimethylesters mit Brom in Chloroform (WILLSTÄTTER, HOTTENBOTH, *B.* 37, 1780). Aus Brom und Nitromalonsäuredimethylester in Chloroform oder Eisessiglösung im Sonnenlicht (W., H., *B.* 37, 1787). — Schwach riechendes Öl.  $Kp_{15}$ :  $133^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser, mischbar mit den organischen Lösungsmitteln. — Zerfällt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck in Nitrosylbromid und Mesoxalsäuredimethylester. Gibt mit alkoholischer Kalilauge oder mit wäbr. Kaliumjodidlösung das Kaliumsalz des Nitromalonsäuredimethylesters. Mit Dimethylamin entstehen in ätherischer Lösung das Dimethylaminsalz des Nitromalonsäuredimethylesters und N-Brom-dimethylamin.

**Bromnitromalonsäure-diäthylester**  $C_7H_{10}O_6NBr = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CBr(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  [oder  $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2C \cdot \overset{O}{\parallel} N \cdot OBr$  (?) bzw.  $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2C : NO \cdot OBr$  (?)]. *B.* Aus dem Kaliumsalz des Nitromalonsäurediäthylesters mit Brom in Chloroform (WILLSTÄTTER, HOTTENBOTH, *B.* 37, 1780). Aus Brom und Nitromalonsäurediäthylester in Chloroform oder Eisessiglösung im Sonnenlicht (W., H., *B.* 37, 1787). — Schwach bromartig riechendes Öl.  $Kp_{11}$ :  $136-137^\circ$ . — Gibt in ätherischer Lösung mit gasförmigem Ammoniak das Ammonsalz des Nitromalonsäurediäthylesters und neben anderen Verbindungen einen Bromstickstoff (?). Beim Schütteln mit konz. wäbr. Ammoniak entstehen neben denselben Produkten beträchtliche Mengen Urethan.

**Bromnitropropandiamid, Bromnitromalonsäure-diamid**  $C_5H_8O_4N_3Br = H_2N \cdot CO \cdot CBr(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Nitromalonsäurediamid in wäbr. Suspension mit Brom (RATZ, *M.* 25, 693). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F:  $131-132^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, Aceton und Methylalkohol, schwer in Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in Ligroin. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser, sowie bei der Einw. von Alkalien in konz. Lösung unter Bildung von bromiertem Nitromethan. Die wäbr. Lösung wird durch Silbernitrat nicht gefällt. Zersetzt sich mit siedendem Alkohol bei Gegenwart von Alkalien oder Natriumacetat unter Bildung von Nitromalonsäurediamid, Dibromnitroacetamid und Allophansäureäthylester (?).

**Bromfulminursäure**  $C_2H_2O_3N_3Br = NC \cdot CBr(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$  (?). *B.* Bei der Einw. von Brom auf fulminursäures Silber in Gegenwart von wasserfreiem Äther (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 114). — Blättchen (aus Chloroform). Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin, etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Gegen Wasser beständiger als Chlorfulminursäure. —  $AgC_2HO_3N_3Br$ . Niederschlag.

**Nitrosnitropropandiamid, Nitrosnitromalonsäure-diamid**  $C_5H_8O_4N_4 = (ON)(O_2N)C(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Durch Einw. von salpetriger Säure auf Isonitrosomalonsäurediamid (WHITLEY, *Soc.* 77, 1043). — Nadeln. F:  $215-220^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkalien mit gelber Farbe. Gibt nicht die LIEBERMANNsche Reaktion.

#### *Dithiomalonsäure und Derivat einer Tetrathioorthomalonsäure.*

**Dithiomalonsäure**  $C_3H_4O_2S_2 = HS \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot SH$  (Propandithiolsäure) oder  $HO \cdot CS \cdot CH_2 \cdot CS \cdot OH$  (Propandithionsäure). *B.* Durch Verseifen des Malonsäurediphenylesters in absoluter alkoholischer Lösung mit Natriumhydrosulfid (AUGER, BILLY, *C. r.* 136, 556). — Zersetzt sich bereits in wäbr. Lösung. —  $Na_2C_3H_2O_2S_2$ . Nadeln.

$\alpha$ - $\gamma$ -Dibrom- $\alpha$ - $\gamma$ - $\gamma$ -tetrakis-äthylsulfon-propan  $C_{11}H_{22}O_6Br_2S_4 = (C_2H_5 \cdot SO_2)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CBr(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Bromieren von  $\alpha$ - $\gamma$ - $\gamma$ -Tetrakis-äthylsulfon-propan (Bd. I, S. 766) (KÖRTZ, B. 33, 1125). — F: 176°. — Wird von verdünnten Alkalien in Tetrakisäthylsulfonpropan zurückverwandelt.

### 3. Dicarbonsäuren $C_4H_6O_4$ .

1. *Butandisäure. Athan- $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonsäure. Bernsteinsäure* (Acidum succinicum)  $C_4H_6O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

*Geschichtliches.* Bereits AGRICOLA (1550) erwähnt die Bernsteinsäure als eine „salzartige“ Substanz, die bei der Destillation des Bernsteins entstehe. Als Säure wurde sie von LEMERY (1675) erkannt (vgl. KOPP, Geschichte der Chemie, 4. Tl. [Braunschweig 1847], S. 361).

#### Vorkommen.

Findet sich im Bernstein (Succinit) in gebundenem Zustande (vgl. dazu TSCHIRCH, AWENG, Ar. 232, 667, 680; HEHN, Ar. 233, 191). Kommt auch in fossilen Hölzern, fossilen Coniferenzapfen und Braunkohlen vor, die am samländischen Ostseestrande gefunden werden (REICH, Ar. 104, 455; J. 1847/48, 499). — In Algen, z. B. in Spirogyren (LOEW, BOKORNY, J. pr. [2] 36, 274). In Pilzen, so im Polyporus officinalis (Agaricus albus) (SCHMIEDER, Ar. 224, 656), im Lactarius piperatus (CHODAT, CHUIT, C. 1889 II, 144). In Flechten, z. B. in Stereocaulon Vesuvianum (CAPPOLA, B. 13, 578; G. 10, 11). Im Saft des Pseudostammes von Mura Basjoo (ohne gleichzeitige Gegenwart von Asparagin) (SAWA, C. 1902 II, 383). Findet sich in Ausschwitzungen auf der Rinde des Maulbeerbaumes, vielleicht als Gärungsprodukt der in Maulbeerbäumen vorkommenden Äpfelsäure (GOLDSCHMIEDT, M. 3, 136). In Orites excelsa als Aluminiumsalz (SMITH, Chem. N. 88, 135). Im Saft der Zuckerrübe (v. LIPPMANN, B. 24, 3302). In Eschscholtzia californica (WALZ, J. 1860, 263). Im Kraut von Chelidonium majus (ZWINGER, A. 114, 350; WALZ, J. 1860, 263). In den Blattstielen des Rhabarbers (BRUNNER, CHUARD, B. 19, 597). In Papaver somniferum (WALZ, J. 1860, 263). In Wicken (COSSA, G. 5, 314; B. 8, 1357). In den Proteinkörnern des Samens von Ricinus communis (GRAM, L. V. St. 57, 291). In Coriaria thymifolia und Coriaria ruscifolia (EASTERFIELD, ASTON, Soc. 79, 122). Im Holz von Goupia tomentosa (DUNSTAN, HENRY, Soc. 73, 226). In den Ranken des Weinstockes (HILGER, GROSS, J. 1886, 1815). In unreifen Weintrauben (BRUNNER, BRANDENBURG, B. 9, 982). In den Blättern von Atropa Belladonna (KUNZ, Ar. 233, 721). In den Tomaten (ALBAHARY, C. r. 145, 131). Im Wermut (ZWINGER, A. 48, 122; vgl. dagegen LUCK, A. 54, 118). Im Kraut von Lactuca sativa und Lactuca virosa (KÖHNKE, Berzelius' Jahresber. 25, 443; Ar. 89, 153).

In der Thymusdrüse des Kalbes, in der Schilddrüse und Milz des Rindes (GORUP-BESANEZ, A. 98, 28). Im Wollschweiß (A. BUISINE, P. BUISINE, C. r. 106, 1426). Über das Vorkommen im Fleischextrakt vgl.: SIEGFRIED, B. 28, 515; H. 21, 370; 39, 126; KUTSCHER, H. 26, 120; KUTSCHER, STREUDEL, H. 38, 104; 39, 375; WOLFF, B. Ph. P. 4, 254; BAUR, BARSCHALL, C. 1906 II, 1351. Im Emmentaler Käse (WINTERSTEIN, H. 41, 489). In Echinokokkenbälgen (HEINTZ, A. 76, 369).

#### Bildung.

*Rein chemische Bildungsweisen.* Das Dinitril entsteht aus Äthylendibromid und Kaliumcyanid in siedendem Alkohol; man verseift das Dinitril durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge (SIMPSON, A. 118, 374; 121, 154). Man erhitzt Äthylidenchlorid mit Kaliumcyanid in Alkohol unter Druck auf 160–180° und erwärmt die filtrierte Lösung nach Zugabe von festem Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbade (SIMPSON, C. r. 65, 352; vgl. ERLMEYER, Z. 1867, 593). — Entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von Essigsäure mit Kaliumpersulfat (MORITZ, WOLFFENSTEIN, B. 32, 2534). In geringer Menge beim Erhitzen von Bromessigsäure mit Silberstaub auf 130° (STEINER, B. 7, 184). Der Dimethylester entsteht neben Essigsäuremethylester, wenn man Bromessigsäuremethylester mit Magnesium einige Minuten erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt (SPENCER, CREWDSON, Soc. 93, 1826). Die Ester entstehen auch durch Einw. von Quecksilber auf Chlor- oder Brom-essigsäureester (VANDEVELDE, C. 1898 I, 438). — Bernsteinsäure wird erhalten durch Behandlung von  $\beta$ -Chlor-propionsäureäthylester mit Kaliumcyanid und nachfolgende Verseifung mittels Kalilauge (WICHELHAUS, Z. 1867, 247). Durch Erhitzen von  $\beta$ -Jod-propionsäure mit Kaliumcyanid in wäßr. Lösung und nachfolgende Verseifung mittels Kalilauge (v. RICHTER, Z. 1868, 449). — Der Diäthylester entsteht bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des Malonsäuremonoäthylesters (BROWN, WALKER, A. 261, 115).

Bernsteinsäure entsteht bei der Oxydation von Butandiol-(1,4) durch Salpetersäure (HAMONET, C. r. 132, 633). Bei der Oxydation von Buttersäure mit Salpetersäure (D: 1,4) (DESSAIGNES, A. 74, 361). Beim Erhitzen von Buttersäure mit Brom unter Druck auf 210°

(FRIEDEL, MACHUCA, A. 120, 283). — Bei der Reduktion von Fumarsäure in Alkohol mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, C. r. 149, 999). Bei der Reduktion von fumarsaurem Natrium in Wasser mittels Wasserstoffs in Gegenwart von kolloidalem Palladium (PAAL, GERUM, B. 41, 2275). Aus Fumarsäure in Wasser mittels Natriumamalgams (KEKULÉ, A. Spl. 1, 133). Bei der Elektrolyse einer wäbr. Lösung von fumarsaurem Natrium, neben Acetylen (KEK., A. 131, 85). Beim Erhitzen von Fumarsäure mit Jodwasserstoff (KEK., A. Spl. 1, 133). Durch Reduktion von Fumarsäure mit Titansesquifluorid (KNECHT, B. 38, 168). Bei der Reduktion von Maleinsäure in Alkohol mittels Wasserstoffs in Gegenwart von Platinschwarz (VAVON, C. r. 149, 999). Bei der Reduktion von maleinsaurem Natrium in Wasser mittels Wasserstoffs in Gegenwart von kolloidalem Palladium (PAAL, GERUM, B. 41, 2276). Aus Maleinsäure in Wasser mittels Natriumamalgams (KEKULÉ, A. Spl. 1, 133). Bei der Elektrolyse einer wäbr. Lösung von maleinsaurem Natrium, neben Acetylen (KEK., A. 131, 87). Beim Erhitzen von Maleinsäure mit Jodwasserstoff (unter intermediärer Bildung von Fumarsäure) (KEK., A. Spl. 1, 133). Durch Behandeln von Acetylendicarbonsäure, mit Natriumamalgam (BANDROWSKI, B. 12, 2212). — Beim Erhitzen von Äpfelsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure unter Druck auf 130° (SCHMITT, A. 114, 107). Durch 100-stündiges Erhitzen der Crassulaceen-Äpfelsäure mit Jodwasserstoffsäure, Jod und rotem Phosphor unter Druck auf 100° (ABERSON, B. 31, 1437). Beim Erhitzen von Weinsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure unter Druck auf 120° (SCHMITT, A. 114, 109). — Aus Butenalsäure durch Neutralisieren mit Natriumdicarbonatlösung und Erwärmen der erhaltenen Lösung mit Kaliumcyanid auf dem Wasserbade (FECHT, B. 38, 1273).

Beim Erhitzen von Äthan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure auf 158° (BISCHOFF, B. 13, 2162). Beim Kochen von  $\alpha,\beta$ -Dicyan-propionsäureäthylester  $NC\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$  mit konz. Salzsäure (HIGSON, THORPE, Soc. 89, 1461). — Bei der Oxydation von glutaminsaurem Ammoniak mittels Wasserstoffsuperoxyds bei 70° (DAKIN C. 1909 I, 1387). Bei der Oxydation von Arginincarbonat mit Bariumpermanganat (KUTSCHER, H. 32, 413). Bei der Oxydation der Sebacinsäure mittels Salpetersäure (ARPPE, A. 95, 242; J. 1864, 377; Z. 1865, 295). Beim Erwärmen von Stearinsäure mit Salpetersäure, neben anderen Produkten (BROMEIS, A. 35, 87; 37, 292). Beim Erwärmen von Walrat mit Salpetersäure (RADCLIFF, A. 43, 350). Beim Erwärmen von Bienenwachs mit Salpetersäure (RONALDS, A. 43, 356). Beim Erwärmen von japanischem Wachs mit Salpetersäure (STHAMER, A. 43, 346).

Bei der Oxydation von Cyclobutanol mit Salpetersäure: DEMJANOW, DOJARENKO, B. 40, 2596). Bei der Oxydation von Methylcyclopentan mit Salpetersäure (MARKOWNIKOW, B. 33, 1908). — Bei der Oxydation von Furfurol mittels Carboscher Säure (CROSS, BEVAN, BRIGGS, B. 33, 3132). Bei der Zersetzung der Tetrabrommethronsäure durch Wasser (TRETYLJEW, MANGUBI, Zh. 41, 875; C. 1909 II, 1874).

Beim Schmelzen von Milchzucker oder arabischem Gummi mit Kaliumhydroxyd (HLASIWETZ, BARTH, A. 138, 76). Beim Schmelzen der Carminsäure mit Kaliumhydroxyd (HLASIWETZ, GRABOWSKI, A. 141, 340).

**Biochemische Bildungsweisen.** Bernsteinsäure entsteht durch die Lebenstätigkeit von Mikroorganismen aus Kohlenhydraten und diesen nahestehenden Substanzen, sowie aus Eiweißstoffen (BLUMENTHAL, C. 1894 II, 617). Sie wurde von SCHMIDT (J. 1847/48, 466 Anm.) und von PASTEUR (A. 105, 264) bei der alkoholischen Gärung des Zuckers durch Hefe beobachtet. Die Menge der bei diesem Prozeß entstehenden Bernsteinsäure ist stets sehr klein. In noch geringerer Menge wird sie bei der alkoholischen Gärung des Zuckers durch Hefepreßsaft erhalten (BUCHNER, RAPP, B. 34, 1526). Die bei der alkoholischen Hefegärung entstehende Bernsteinsäure entstammt nicht dem vergorenen Zucker, sondern der Leibessubstanz der Hefe (vgl. KUNZ, C. 1907 I, 418). Bei der Zuckergärung durch lebende Hefe entsteht die Bernsteinsäure in reichlicherer Menge als gewöhnlich, wenn man die Gärung in Gegenwart von Glutaminsäure verlaufen läßt (EHRlich, Bio. Z. 18, 391). Die Glutaminsäure ist also die Muttersubstanz der bei der alkoholischen Gärung des Zuckers gebildeten Bernsteinsäure (EHRlich).

Bernsteinsäure entsteht ferner aus Erythrit bei der Spaltpilzgärung (FITZ, B. 11, 1891; 12, 475); aus Dulcitol durch den Pneumobacillus von FRIEDLÄNDER (GRIMBERT, Bl. [3] 15, 94); aus Mannit durch Spaltpilzgärung (FITZ, B. 10, 281; 16, 845); aus Glykose, Mannose, Galaktose, Fructose und Milhzucker bei der Einw. von Bacillus bulgaricus (BERTRAND, DUCHÁČEK, C. r. 143, 1339; Bio. Z. 20, 108, 110; vgl. B. WEISWILLER, A. 351, 502); aus Milhzucker durch den Pneumobacillus von FRIEDLÄNDER (Gr., Bl. [3] 15, 94), sowie durch den Bacillus lactis aerogenes (EMMERLING, B. 33, 2477); aus Maltose, Rohrzucker und Dextrin durch den Pneumobacillus von FRIEDLÄNDER (Gr., Bl. [3] 15, 94). — Aus glycerinsaurem Calcium durch Spaltpilzgärung (FITZ, B. 11, 474; 16, 875). Aus äpfelsaurem Calcium bei Vergärung durch faulendes Casein (KOHL, J. 1855, 466, vgl. DESSAIGNES, A. 70, 102; J. 1850, 376), durch Bierhefe (LIEBIG, A. 70, 104, 363; vgl. dazu E., B. 32, 1918), durch Spaltpilze (FITZ, B. 11, 1896; 12, 481). Bei der Einw. des Bacillus lactis aerogenes auf Äpfel-

säure (E., B. 32, 1915). Bei der Gärung von weinsäurem Ammonium durch Fäulnisbakterien (KÖNIG, B. 14, 211). Bei der Vergärung von weinsäurem Calcium durch *Bacillus tartaricus* (GRIMBERT, FICQUET, C. 1898 I, 682). Aus citronensäurem Calcium durch Spaltpilzgärung (FITZ, B. 11, 1895). — Bei der Zersetzung von Asparaginsäure oder von Asparagin durch Fäulnisbakterien (NEUBERG, CAPPEZZUOLI, Bio. Z. 18, 424; BORCHARDT, H. 59 98). Bei der Einw. von Fäulnisbakterien auf Glutaminsäure (BRASCH, NEUBERG, Bio. Z. 13, 303; vgl. dagegen BORCHARDT, H. 59, 98). — Aus Fibrin durch Streptokokken (EMMERLING, B. 30, 1863). Bei der Spaltpilzgärung des Caseins der Milch (BLUMENTHAL, C. 1894 II, 618; 1896 II, 979).

Bei der Fäulnis des Fleisches (E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI, B. 12, 649). Beim Faulen von Ochsenleber (EKUNIA, J. pr. [2] 21, 479). Bernsteinsäure wurde von BRIEGER (H. 5, 368) in einem jauchigen pleuritischen Exsudate beobachtet. Sie entsteht bei der aseptischen Selbstverdauung der Leber (MAGNUS-LEVY, B. Ph. P. 2, 272).

#### Darstellung.

Aus Bernstein. Man stellt Bernsteinsäure durch Destillieren von Bernstein aus kupfernen oder eisernen Retorten her. Hierbei verflüchtigt sich die Säure und setzt sich größtenteils im Retortenhals in festen Krusten ab, während geringere Mengen sich mit Wasser und dem Bernsteinöl in der Vorlage sammeln. Zur Gewinnung der im Destillat enthaltenen Säure trennt man die wäsr. Lösung von dem Öl und dampft sie zur Krystallisation ein. Die derart erhaltene Säure ist, ebenso wie die direkt bei der Destillation in fester Form gewonnene stark durch Bernsteinöl verunreinigt, von welchem sie sich durch Abpressen und Umkrystallisieren nicht vollständig befreien läßt (vgl. E. SCHMIDT, Ausführliches Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie. 5. Aufl. Bd. II, 1. Abt. [Braunschweig 1910], S. 520). Man reinigt die rohe Säure zweckmäßig durch Kochen mit 4 Tln. Salpetersäure (D: 1,32) (3. Aufl. dieses Handbuches, Bd. I, S. 654; vgl. DOEFFING, A. 47, 255). — Aus Weinsäure. Man löst 2 kg Weinsäure in Wasser, neutralisiert mit Ammoniak, verdünnt die Lösung auf 40 Liter, fügt hierauf die Lösungen von 20 g Kaliumphosphat und 10 g Magnesiumsulfat, sowie einige Gramme Calciumchlorid hinzu und versetzt mit 20 ccm einer gärenden Ammoniumtartratlösung. Letztere bereitet man durch Verdünnen einer Probe der obigen Flüssigkeit auf das fünffache Volum und mehrtägiges Stehenlassen. Man läßt die Gärung bei 25–30° unter möglichst beschränktem Luftzutritt vor sich gehen. Wenn nach 6–8-wöchigem Stehen keine Weinsäure mehr nachweisbar ist, dampft man ein, klärt mit Eiweiß und kocht mit Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaktion und Entfernung allen Ammoniaks. Nach dem Erkalten preßt man das bernsteinsäure Calcium ab und zersetzt es mit Schwefelsäure (KÖNIG, B. 15, 172).

Darstellung chemisch reiner Bernsteinsäure: PHELPS, HUBBARD, C. 1907 I, 1219; Z. a. Ch. 53, 362.

#### Physikalische Eigenschaften.

Monokline (WYROUBOW, Z. Kr. 25, 309) Prismen. D: 1,552 (BÖDEKER, J. 1860, 17), 1,554 (TANATAR, TSCHELEBIJEW, H. 22, 549), 1,562 (MARSHALL, CAMERON, Soc. 91, 1522). F: 185° (KOTT.) (DAWYDOW, B. 19, 407), 181° (MA., CA., Soc. 91, 1522), 182,3° (PHELPS, HUBBARD, C. 1907 I, 1219; Z. a. Ch. 53, 362). 182,8° (VAN DE STADT, Ph. Ch. 41, 356). — Läßt sich beim Erhitzen unter vermindertem Druck schon unterhalb des Schmelzpunktes sublimieren (KRAFFT, NOERDLINGER, B. 22, 816), und zwar unter 2,2 mm bei 156–157°, unter 2,5–3 mm bei 160–165° (KRAFFT, DYES, B. 28, 2588). Siedet bei 235° unter Anhydridbildung (DARCET, A. ch. [2] 58, 284).

100 Tle. der gesättigten wäßrigen Lösung enthalten bei 0° 2,88 Tle., bei 14,5° 5,14 Tle., bei 40,5° 15,37 Tle. Bernsteinsäure (BOURGOIN, Bl. [2] 21, 112). 100 g Wasser lösen bei 0° 2,77 g, bei 20° 6,84 g, bei 25° 8,59 g und bei 40° 14,86 g Bernsteinsäure (MARSHALL, CAMERON, Soc. 91, 1522). 100 g Wasser lösen bei 18° 6,20 g (CARIUS, A. 143, 146), bei 20° 6,71 g Bernsteinsäure (HERZ, KNOCH, Z. a. Ch. 41, 320). 100 Tle. Wasser lösen bei 0,5° bis 75,5° 2,883 + 0,1583091 (t–0,5) + 0,0003726299 (t–0,5)<sup>2</sup> + 0,0001054098 (t–0,5)<sup>3</sup> Tle. Bernsteinsäure (MICZYŃSKI, M. 7, 264). 100 ccm wäsr. Lösung enthalten bei 0° 2,79 Tle., bei 15° 4,9 Tle., bei 20° 5,8 Tle., bei 35° 10,6 Tle., bei 50° 18,0 Tle. und bei 65° 28,1 Tle. Bernsteinsäure (LAMOUROUX, C. r. 128, 999). Wärmetönung beim Lösen von Bernsteinsäure in Wasser: THOMSEN, B. 6, 713; TANATAR, H. 21, 186. — Bei 15° enthalten 100 Tle. einer gesättigten Lösung in wasserfreiem Äther 1,249 Tle., in 90%igem Alkohol 11,004 Tle. und in absolutem Alkohol 6,98 Tle. Bernsteinsäure (BOURGOIN, Bl. [2] 29, 243). Bei 15° lösen sich in 100 Tln. wasserfreiem Äther 1,193 Tle., in 100 Tln. 98%igem Alkohol 9,986 Tle., in 100 Tln. Methylalkohol 15,73 Tle. und in 100 Tln. Aceton 5,5444 Tle. Bernsteinsäure (RAU, Fr. 33, 483). Bernsteinsäure löst sich in Alkohol zu 12,5%, in Äther zu 1,26% (ALBAHARY, C. r. 144, 1232). Verteilung von Bernsteinsäure zwischen Wasser und Amylalkohol: HERZ,

FISCHER, B. 37, 4748. Löslichkeit in wasserfreiem Glycerin und in Glycerin-Wasser-Gemischen: HERZ, KNOCH, Z. a. Ch. 45, 267. Löslichkeit in wasserfreiem Aceton und in Aceton-Wasser-Gemischen: HE., KN., Z. a. Ch. 41, 320. — Bernsteinsäure ist in konz. Schwefelsäure unverändert löslich (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, C. r. 135, 1352). Löst sich in 90%iger Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade; aus der Lösung scheiden sich beim Abkühlen durch eine Kältemischung Krystalle von der Zusammensetzung  $C_7H_{10}O_5 + H_2SO_4$  aus (HOOGWERFF, VAN DORP, R. 18, 212). Kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, Ph. Ch. 61, 287.

Bernsteinsäure ist triboluminescent (TRAUTZ, Ph. Ch. 53, 52). — Adsorption durch Kohle: FREUNDLICH, Ph. Ch. 57, 393. — Molekulare Verbrennungswärme für feste Bernsteinsäure unter konstantem Druck: 356,8 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 40, 207), 354,73 Cal. (LUGNIN, A. ch. [6] 23, 196). Spezifische Wärme: HESS, Ann. d. Physik [N. F.] 35, 425.

Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  bei 25°:  $6,65 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 282; MC COY, Am. Soc. 30, 692),  $6,52 \times 10^{-5}$  (VOERMAN, R. 23, 277), bei 0°:  $5,11 \times 10^{-5}$  (KORTRIGHT, Am. 18, 369). Leitfähigkeit und Dissoziation bei Verdünnungen von  $n/8$  bis  $n/2048$  und bei Temperaturen zwischen 0° und 35°: WHITE, JONES, Am. 42, 530. Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe  $k_2$ :  $2,3 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, Ph. Ch. 25, 193), bei 20°:  $4,3 \times 10^{-6}$  (durch Verteilung bestimmt) (MC COY, Am. Soc. 30, 692), bei 0°:  $2,2 \times 10^{-6}$  (durch Verteilung bestimmt), bei 25°:  $2,7 \times 10^{-6}$  (durch Leitfähigkeit bestimmt) (CHANDLER, Am. Soc. 30, 713). Dissoziationswärme: v. STEINWEHR, Ph. Ch. 38, 198. Elektrische Leitfähigkeit in Gegenwart von Molybdänsäure: GROSSMANN, KRÄMER, B. 36, 1607; RIMBACH, NEIZERT, Z. a. Ch. 52, 401; in Gegenwart von Nickel- und Kobaltsalzen: TOWER, Am. Soc. 24, 1014. — Über das Salzbildungsvermögen der Bernsteinsäure vgl. auch THIEL, ROEMER, Ph. Ch. 63, 726. Grad der Farbveränderung von Methylorangelösung durch Bernsteinsäure als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, Ph. Ch. 57, 159. Titrimetrisches Verhalten gegenüber Phenolphthalein: DEGENER, C. 1897 II, 936. Neutralisationswärme: TANATAR, Zh. 21, 186. Über Salzbildung mit organischen Basen vgl. ANSELMINO, C. 1904 I, 505.

#### Chemisches Verhalten.

Bernsteinsäure zerfällt in wäbr. Lösung bei der Einw. des Sonnenlichtes in Gegenwart von Uranoxyd in Kohlendioxyd und Propionsäure (SEEKAMP, A. 133, 253). — Bernsteinsäure siedet bei 235° und geht dabei größtenteils in ihr Anhydrid über (DARCET, A. ch. [2] 58, 284). Diese Umwandlung erfolgt auch beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt unter vermindertem Druck (50–60 mm) (KRAFFT, NOERDLINGER, B. 22, 816). Bei 5–6-stündigem Kochen von Bernsteinsäure entsteht das Anhydrid der Acetondieigsäure  $C_7H_{10}O_5$  neben Bernsteinsäureanhydrid (VOLHARD, A. 253, 206). Erhitzt man Bernsteinsäure über den Schmelzpunkt an der Luft, so erfolgt Zersetzung unter Bildung von Kohlendioxyd und Wasser (OECHSNER DE CONINCK, C. 1903 II, 712). Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Zinkstaub auf 350–400° entstehen Wasserstoff, Kohlendioxyd, Wasser und hochsiedende Äthylenkohlenwasserstoffe (HÉBERT, Bl. [4] 5, 12). — Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, C. r. 126, 686. Bei der Elektrolyse von bernsteinsaurem Natrium in stark alkalischer Lösung bilden sich am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Pol Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, welches indessen in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt (BOURGOIN, Bl. [2] 9, 302); in schwach alkalischer Lösung treten am positiven Pol Sauerstoff, Kohlendioxyd, etwas Kohlenoxyd, Äthylen und etwas Acetylen auf (B., Bl. [2] 9, 303; vgl. KEKULÉ, A. 131, 79). Wird neutrales Natriumsuccinat elektrolysiert, so entwickeln sich am positiven Pol keine Kohlenwasserstoffe, sondern nur Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (B., Bl. [2] 9, 301). Bei der Elektrolyse freier Bernsteinsäure wird diese nur in geringem Betrage angegriffen; sie wirkt im wesentlichen nur als Säure (B., Bl. [2] 9, 303). Bei Elektrolyse des bernsteinsauren Kaliums in angesäuerter Lösung beobachtete PETERSEN (C. 1897 II, 519; Ph. Ch. 33, 701) am positiven Pol Sauerstoff, Kohlendioxyd und Äthylen, jedoch weder Kohlenoxyd noch Acetylen. Elektrolytische Oxydation der Bernsteinsäure: CLARKE, SMITH, Am. Soc. 21, 967. Elektrolysiert man eine wäbr. Lösung von bernsteinsaurem Kalium an der Anode unter Benutzung einer Kaliumjodidlösung als Kathodenflüssigkeit, so erhält man  $\beta$ -Jod-propionsäure (v. MILLER, HOFER, B. 28, 2436). Bei der elektrolytischen Oxydation von bernsteinsaurem Natrium in Wasser in Gegenwart von Natriumperchlorat entsteht  $\beta$ -Oxy-propionsäure neben  $CO_2$ ,  $CO$ , ungesättigten Kohlenwasserstoffen (unter diesen Acetylen), Acetaldehyd, Methylalkohol, Essigsäure und Ameisensäure; als Kathodenlösung dient hierbei eine Sodaaflösung, in die während der Elektrolyse Kohlendioxyd eingeleitet wird (HOFER, MOEST, A. 323, 291; MOEST, D. R. P. 138442; C. 1903 I, 370). — Bernsteinsäure wird durch neutrales Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur auch nach 10-tägiger Einw. nicht oxydiert; bei 100° tritt in 20 bis 30 Stunden Oxydation zu Kohlendioxyd und Oxalsäure ein (SOROKIN, Zh. 11, 383). Leichter

erfolgt die Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung; schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sich bald Kohlendioxyd, welches das einzige Reaktionsprodukt ist (SOROKIN, *Ж.* 11, 384). In Gegenwart einer größeren Menge Alkali gibt die Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Siedetemperatur viel Oxalsäure (BERTHELOT, *A. Spl.* 6, 186; *A. ch.* [4] 15, 371). Von der verhältnismäßig großen Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat in neutraler, alkalischer und saurer Lösung wird für die Trennung der Bernsteinsäure von anderen Säuren (z. B. Äpfelsäure, Weinsäure) Gebrauch gemacht (vgl. VON DER HEIDE, STEINER, *C.* 1909 I, 1610). Nach ZINNO (*C.* 1902 II, 343) wird Bernsteinsäure durch Wasserstoff-superoxyd, bernsteinsaures Calcium auch durch Chlorkalk zu symm. Dioxybernsteinsäure oxydiert. — Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 13, 1695. Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid auf Bernsteinsäure wird Bernsteinsäureanhydrid, von 2 Mol.-Gew.  $\text{PCl}_5$  Succinylchlorid gebildet (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 293). — Bei der Destillation von bernsteinsaurem Natrium mit Phosphortrisulfid entsteht Thiophen (VOLHARD, ERDMANN, *B.* 18, 454). Beim Erhitzen mit Phosphortriselenid entsteht Selenophen (FOA, *G.* 39 II, 531). — Beim Erhitzen von bernsteinsaurem Ammonium mit Zinkstaub entsteht Pyrrol (NEUBERG, *H.* 31, 574; *C.* 1904 II, 1435). — Beim Erhitzen von bernsteinsaurem Barium mit Natriummethyolat entsteht Propionsäure in erheblicher Menge (MAI, *B.* 22, 2136). Beim Schmelzen von Bernsteinsäure mit festem Kaliumhydroxyd entsteht Essigsäure (KOLBE, *A.* 119, 174). LIEBIG und WÖHLER (*Ann. d. Physik* 18, 164) erhielten bei der Kalischmelze der Bernsteinsäure Oxalsäure. Zersetzung des sauren bernsteinsauren Kaliums beim Erhitzen auf 260°: WISBAR, *A.* 262, 223. Beim Erhitzen der Bernsteinsäure mit Calciumhydroxyd entsteht in geringer Menge Propionsäure, die leicht, besonders wenn zu stark erhitzt wird, unter Bildung von Essigsäure zerfällt (KOLBE, *A.* 119, 173). HANRIOT (*Bl.* [2] 45, 79) erhielt beim Erhitzen von bernsteinsaurem Calcium mit gelöschem Kalk Kohlensäure und Äthan neben sehr geringen Mengen flüssiger Produkte. Das bei der Destillation des bernsteinsauren Calciums übergehende Destillat ist ein schweres öliges Gemenge; aus ihm isolierte FEIST (*B.* 28, 738) Cyclohexandion-(1.4); nach METZNER und VORLÄNDER (*B.* 31, 1885) enthält es auch Cyclopentanon und wahrscheinlich Furan.

Über die Wirkung verschiedener Substanzen als Katalysatoren bei der Veresterung der Bernsteinsäure mit Äthylalkohol vgl.: PHELPS, HUBBARD, *C.* 1907 II, 224; PHELPS, PALMER, SMILLIE, *C.* 1908 II, 1249. Bernsteinsäure wirkt beim Erhitzen auf Hydroxylverbindungen wasserentziehend, z. B. auf Menthol; Mechanismus dieser Reaktion: ZELIKOW, *Ж.* 34, 721; *C.* 1903 I, 162. Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Glycerin entstehen Acrolein und etwas Acrylsäure (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* 135, 1351). Über die Reaktion mit Glycerin bei 160–200° vgl.: BEMMELEN, *J.* 1856, 602; 1858, 434; FUNARO, DANESI, *J.* 1880, 799. — Beim Erhitzen von bernsteinsaurem Natrium mit Aldehyden in Gegenwart

von Essigsäureanhydrid entstehen  $\gamma$ -substituierte Paraconsäuren  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , so  
 $\text{OC}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{R}$ ,  
 werden mit Acetaldehyd Methylparaconsäure (FITTIG, FRÄNKEL, *A.* 255, 18), mit Onanthol Hexylparaconsäure (FITTIG, SCHNEEGANS, *A.* 227, 85) und mit Benzaldehyd neben geringen Mengen  $\beta$ -Benzyliden-propionsäure Phenylparaconsäure (FITTIG, JAYNE, *A.* 216, 100; FITTIG, *A.* 255, 4, 142) erhalten. Aus bernsteinsaurem Natrium, Essigsäureanhydrid und Zimtaldehyd entstehen bei 90° Diphenyldibutadien  $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}-]_2$  und  $\beta$ -Cinnamyliden-propionsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , bei 130° Dicinnamyliden-bernsteinsäureanhydrid und  $\beta$ -Cinnamyliden-propionsäure (FITTIG, BATT, *A.* 331, 160). BOUGAULT (*C. r.* 142, 1540) erhielt aus Zimtaldehyd und bernsteinsaurem Natrium in Gegen-

wart von Essigsäureanhydrid Styrylparaconsäure  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ ,  
 $\text{OC}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Beim Erhitzen von bernsteinsaurem Natrium mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid unter Druck auf 140° entsteht das Dicumarin  $\left[\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{c} \text{O}-\text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}:\text{C}- \end{array}\right]_2$  (FITTIG, DYSON, *A.* 255, 275).

Aus bernsteinsaurem Natrium und Anisaldehyd entstehen in Gegenwart von Essigsäureanhydrid bei 120°  $\beta$ -[p-Methoxy-benzal]-propionsäure,  $\alpha,\beta$ -Bis-[p-methoxy-benzal]-propionsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$  und in geringer Menge Bis-[p-methoxy-phenyl]-butadien  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$  (FITTIG, POLITIS, *A.* 255, 293). Beim Erhitzen von bernsteinsaurem Natrium mit Brenztraubensäure und Essigsäureanhydrid auf 110° entsteht Dimethyl-maleinsäureanhydrid (FITTIG, PARKER, *A.* 267, 205). Beim Erhitzen von bernsteinsaurem Natrium mit Acetessigsäure-äthylester und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht der Monoäthylester der Methronsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$  (Syst. No. 2595) (FITTIG, v. EYERN, *A.* 250, 178). Reaktionen zwischen Bernsteinsäurediäthylester und Oxoverbindungen s. bei Bernsteinsäurediäthylester. — Bernsteinsäure gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid unter Druck auf 120° bis 150° Bernsteinsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1884). Auch beim Schütteln der wäBr.

Lösung von bernsteinsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid entsteht Bernsteinsäureanhydrid (MANUELLI, *G.* 26 II, 482). Trocknes bernsteinsaures Natrium verkohlt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130° fast vollständig; die gleiche Zersetzung erfolgt langsamer auch bei niedrigerer Temperatur im siedenden Wasserbade; in allen Fällen läßt sich aus den Reaktionsmassen in sehr kleinen Mengen eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure (Lävulinsäure?) isolieren (FITTING, *B.* 30, 2148). Bernsteinsäure wird auch beim Kochen mit Acetylchlorid in Bernsteinsäureanhydrid verwandelt (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 326; *A.* 226, 8). Beim Erhitzen eines Gemisches von Bernsteinsäure, Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Chlorzink auf 200–205° im Autoklaven entsteht  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -acetyl-furan  $C_8H_{10}O_2$  (MAGNANINI, BENTIVOGLIO, *G.* 24 I, 435).

Über biochemisches Verhalten der Bernsteinsäure vgl. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 1131, 1132.

#### Analytisches.

Verwendung von Bernsteinsäure als Urmaß in der Acidimetrie: PHELPS, HUBBARD, *C.* 1907 I, 1219; *Z. a. Ch.* 53, 361; PHELPS, WEED, *Z. a. Ch.* 59, 114, 120; *C.* 1908 II, 902, 903.

**Nachweis.** Bernsteinsaures Ammonium gibt beim Glühen mit Zinkstaub Pyrrol, das sich durch die Fichtenspanreaktion nachweisen läßt; 0,0006 g Bernsteinsäure zeigen die Reaktion noch sehr deutlich (NEUBERG, *H.* 31, 574).

**Bestimmung.** Bernsteinsäure Alkalien werden durch Bariumchlorid in der Siedehitze sofort und völlig gefällt; man löst den mit heißem Wasser gewaschenen Niederschlag in Salzsäure und fällt das Barium durch Schwefelsäure (SCHMITT, HIEPE, *Fr.* 21, 536). — Bernsteinsäure wird aus neutraler Lösung quantitativ durch Silbernitrat gefällt (RAU, *Fr.* 32, 484). — Bestimmung der Bernsteinsäure aus dem Volum Wasserstoff, das bei der Einw. von platinisiertem Eisen auf die wäbr. Lösung entsteht: ULSCH, *Ch. Z.* 23, 625.

Bestimmung der Bernsteinsäure in Weinen, Fruchtsäften, Früchten, Gemüsen usw. neben Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure: RAU, *Fr.* 32, 484; MÜLLER, *Bl.* [3] 15, 1204; BORDAS, JOULIN, VON RACZKOWSKI, *C.* 1898 I, 1310; II, 511; LABORDE, MOREAU, *C.* 1899 II, 794; KUNZ, *C.* 1903 II, 854; PRANDI, *C.* 1905 II, 991; MESTREZAT, *C. r.* 143, 185; JÖRGENSEN, *C.* 1907 I, 1224; 1909 I, 1607; ALBAHARY, *C. r.* 144, 1232; HEIDUSCHKA, QUINCKE, *Ar.* 245, 458; POZZI-ESCOT, *C. r.* 147, 600; VON DER HEIDE, STEINER, *C.* 1909 I, 1610.

#### Additionsverbindungen und Salze der Bernsteinsäure.

Verbindung mit Schwefelsäure  $C_4H_4O_4 + H_2SO_4$ . *B.* Durch Auflösen von 2 g Bernsteinsäure in 5 g 96%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade und nachfolgende Abkühlung der Lösung (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* 18, 212). Krystalle. Zersetzt sich beim Waschen, Lösen usw. in die Komponenten.

**Ammoniumsalze.**  $NH_4C_4H_4O_4$ . Triklone (RAMMELSBERG; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 264) Säulen (DOEPPING, *A.* 47, 264). —  $(NH_4)_2C_4H_4O_4$ . Sechseckige Prismen (DOEPPING, *A.* 47, 263; vgl. auch FEHLING, *A.* 49, 163). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 502,8 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 266).

Neutrales bernsteinsaures Hydroxylamin  $2NH_2O + C_4H_4O_4$ . *B.* Aus äquivalenten Mengen bernsteinsaurem Barium und Hydroxylaminsulfat in wäbr. Lösung (TANATAR, *Æ.* 29, 214, 319; *C.* 1897 II, 339, 659). Rhombische Prismen.  $D_{100}^{20}$ : 1,4316.  $F$ : 121° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser, sehr wenig in Alkohol, Äther und Benzol. Wärmetönung beim Lösen in Wasser:  $T$ . Zersetzt sich oberhalb 121° in Stickstoff, Wasser und in das saure Ammoniumsalz der Säure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N$ :  $N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?) (*S.* 617).

Saures, bernsteinsaures Hydrazin  $N_2H_4 + C_4H_4O_4$ . Krystalle (SSABANEJEW, *Æ.* 31, 379; *C.* 1899 II, 32).

Neutrales bernsteinsaures Lithium  $Li_2C_4H_4O_4$ . Brechungsvermögen der wäbr. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 344. — Natriumsalze.  $NaC_4H_4O_4$ . Triklin (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 467; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 263). —  $NaC_4H_4O_4 + 3H_2O$ . Analyse: DOEPPING, *A.* 47, 262; FEHLING, *A.* 49, 162. Monoklin (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 467; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 265). —  $Na_2C_4H_4O_4 + 6H_2O$ . Analyse: DOEPPING, *A.* 47, 261; FEHLING, *A.* 49, 161. Monoklin (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 467; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 266). Triklin (MINTO, *Z. Kr.* 31, 415). Brechungsvermögen der wäbr. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 344. Elektrische Leitfähigkeit bei 0°: GERILOWSKI, HANTZSCH, *B.* 29, 746. — Kaliumsalze.  $KC_4H_4O_4 + C_2H_4O_4$ . Monokline (MARSHALL, CAMERON, *Soc.* 91, 1534) Krystalle.  $D$ : 1,559.

F: 162° (M., C., Soc. 91, 1523). —  $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (FEHLING, A. 49, 159). —  $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_4$ . Analyse: FEHLING, A. 49, 159. Monokline (M., C., Soc. 91, 1532) Krystalle. F: 240–242° (Zers.); D: 1,767. (M., C., Soc. 91, 1523). —  $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische (M., C., Soc. 91, 1531) Krystalle. D: 1,616 (M., C., Soc. 91, 1523). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (DOEPPING, A. 47, 259). —  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Ist luftbeständig (FEHLING, A. 49, 158). —  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Un deutlich krystallinisch. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Zerfließt an der Luft (DOEPPING, A. 47, 258). —  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische (HAUSHOFER, B. 16, 3025) Krystalle. D: 1,564 (M., C., Soc. 91, 1523). Ist zerfließlich (SALZER, B. 16, 3025). — Kupfersalze.  $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Blaues Krystallpulver (DOEPPING, A. 47, 277). Löslichkeit in Wasser bei 10–50°: CANTONI, DIOTALEVI, Bl. [3] 33, 30. Komplexbildung mit Ammoniak: HORN, Am. 39, 198. —  $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{NH}_3$  (HORN, Am. 39, 201). —  $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelviolet (H., Am. 39, 201). —  $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 5\text{NH}_3$  (H., Am. 39, 199). —  $\text{CuK}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Prismen (REYNOLDS, Soc. 73, 702). — Neutrales Silbersalz.  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Weißer pulveriger Niederschlag (DOEPPING, A. 47, 284; FEHLING, A. 49, 185). Unlöslich in Alkohol (D: 0,8092). 100 g Wasser lösen bei 18° 0,0176 g, bei 25° 0,0199 g Salz (PARTHEIL, HÜBNER, Ar. 241, 416).

Berylliumsälze.  $\text{BeC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (ATTERBERG, Bl. [2] 21, 162). —  $\text{BeC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (ATTERBERG, Bl. [2] 21, 162; vgl. indessen PARSONS, ROBINSON, Z. a. Ch. 49, 188; Am. Soc. 28, 568). — Magnesiumsalze. Neutrales Salz  $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, Ph. Ch. 1, 537. Beschrieben sind folgende Hydrate:  $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  (FEHLING, A. 49, 170). Löslichkeit in Wasser bei 15° 24,3451%, bei 100° 66,3593% (TABUGI, CHECCHI, G. 31 II, 441). —  $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (FEHLING, A. 49, 172). —  $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (DOEPPING, A. 47, 270; FEHLING, A. 49, 174). — Basisches Salz  $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{MgO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (DOEPPING, A. 47, 272). —  $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Sechseckige Doppelpyramiden (DOEPPING, A. 47, 273). — Calciumsalze. Saures Salz  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (FEHLING, A. 49, 169). — Neutrales Salz. B. Durch Fällen von bernsteinsaurem Natrium mit Calciumchlorid. Erfolgt die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur, so wird das Trihydrat  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Nadeln) erhalten; erfolgt sie bei Siedehitze, so fällt das Monohydrat  $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (Nadeln). Läßt man letzteres 12 Stunden mit Wasser stehen, so geht es in das Trihydrat über (FEHLING, A. 49, 165, 167). Nach MILOJKOVIĆ (M. 14, 700) krystallisiert das bernsteinsaure Calcium aus wäbr. Lösung bis ungefähr 30° als Trihydrat, von da ab als Monohydrat. Löslichkeit des Calciumsalzes in Wasser: CANTONI, DIOTALEVI, Bl. [3] 33, 30. Nach MICZYŃSKI (M. 7, 267) lösen 100 Tle. Wasser bei 0° 1,1269, bei 10° 1,2201, bei 20° 1,2755, bei 40° 1,1766, bei 50° 1,0294, bei 60° 0,8937, bei 70° 0,7696 und bei 80° 0,6572 Tle. wasserfreies Salz. Für das Monohydrat fanden PARTHEIL und HÜBNER (Ar. 241, 415): 100 g Wasser lösen bei 18° 1,424 g, bei 25° 1,4358 g; 100 ccm Alkohol (D: 0,8092) lösen bei 18° 0,00136 g, bei 25° 0,00136 g. In 90%igem Alkohol ist bernsteinsaures Calcium nur spurenweise löslich (verwertbar zur Trennung von milchsaurem Calcium) (HARDEN, Soc. 79, 615). —  $\text{Ca}_2\text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (REYNOLDS, Soc. 73, 702). — Normales Strontiumsalz  $\text{SrC}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Analyse: DOEPPING, A. 47, 267. Monokline (HANDL, J. 1859, 279) Prismen. Löslichkeit in Wasser: CANTONI, DIOTALEVI, Bl. [3] 33, 30. Löslichkeit in Wasser bei 15° 0,4392%, bei 100° 0,2145% (TABUGI, CHECCHI, G. 31 II, 441). — Neutrales Bariumsalz  $\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . B. Aus bernsteinsaurem Natrium und Bariumchlorid in Wasser (DOEPPING, A. 47, 265; 49, 164). Tetragonale (HAUSHOFER, J. 1884, 1125) Krystalle. Löslichkeit in Wasser: CANTONI, DIOTALEVI, Bl. [3] 33, 30. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 0,4212, bei 10° 0,4317, bei 20° 0,4182, bei 30° 0,3932, bei 40° 0,3661, bei 50° 0,3370, bei 60° 0,3059, bei 70° 0,2727 und bei 80° 0,2374 Tle. Salz (MICZYŃSKI, M. 7, 269). Nach TABUGI und CHECCHI (G. 31 II, 441) beträgt die Löslichkeit in Wasser bei 15° 0,4009% und bei 100° 0,2060%. 100 g Wasser lösen bei 18° 0,3961 g, bei 25° 0,4103 g. 100 g Alkohol (D: 0,8092) lösen bei 18° 0,0015 g, bei 25° 0,0016 g (PARTHEIL, HÜBNER, Ar. 241, 416). — Zinksalze.  $\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_4$  (DOEPPING, A. 47, 276). —  $\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 3\text{NH}_3$  (LUTSCHAK, B. 5, 31). —  $\text{ZnK}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (REYNOLDS, Soc. 73, 702). — Neutrales Cadmiumsalz  $\text{CdC}_4\text{H}_4\text{O}_4$  (SCHIFF, A. 104, 326).  $\text{Sc}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol (CROOKES, Z. a. Ch. 61, 369; C. 1909 I, 1145). —  $\text{Y}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 + x\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (P.-T. CLEVE, HÖGLUND, Bl. [2] 18, 296). —  $\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  (P.-T. CLEVE, Bl. [2] 21, 202). Mikroskopisch-krystallographische Eigenschaften: R. J. MEYER, Z. a. Ch. 33, 38, 113. —  $\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (CZUDNOWICZ, J. pr. [1] 82, 280). Mikroskopisch-krystallographische Eigenschaften: R. J. MEYER, Z. a. Ch. 33, 31, 113. Sehr wenig löslich in Wasser (MORGAN, CAHEN, C. 1907 I, 1790). —  $\text{Sm}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag. Verliert bei 100° 2 Mol. Wasser (P.-T. CLEVE, Bl. [2] 43, 172). Mikroskopisch-krystallographische Eigenschaften: R. J. MEYER, Z. a. Ch. 33, 37. —  $\text{Er}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (P.-T. CLEVE, HÖGLUND, Bl. [2] 16, 296). —  $\text{Yb}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (A. CLEVE, Z. a. Ch. 32, 158).

$OZr_2(C_4H_4O_4)_3$  (TANATAR, KUROWSKI, *Ж.* **39**, 942; *C.* **1908** I, 102). — Bleisalze.  $PbC_4H_4O_4$ . Krystallinischer Niederschlag (DOEPPING, *A.* **47**, 285; FEHLING, *A.* **49**, 176). Löslichkeit in Wasser: CANTONI, DIOTALEVI, *Bl.* [3] **33**, 30. 100 g Wasser lösen bei 18° 0,0253 g, bei 25° 0,0285 g. 100 g Alkohol (D: 0,8092) lösen bei 18° 0,00275 g, bei 25° 0,0030 g (PARTHEIL, HÜBNER, *Ar.* **241**, 415). —  $2PbC_4H_4O_4 + PbO$  (DOEPPING, *A.* **47**, 286; vgl. FEHLING, *A.* **49**, 183). —  $PbC_4H_4O_4 + 2PbO$  (DOEPPING, *A.* **47**, 288; KRUG, *J.* **1861**, 367). —  $Pb_2K_2(C_4H_4O_4)_3 + 2H_2O$ . Krystalle (REYNOLDS, *Soc.* **73**, 702).  
 $2SbCl_5 + C_4H_4O_4$ . *B.* Aus Antimonpentachlorid und Bernsteinsäure in Chloroform (ROSENHEIM, STELLMANN, *B.* **34**, 3381; RO., LÖWENSTAMM, *B.* **35**, 1121). Nadeln (aus Chloroform).

$MnC_4H_4O_4 + 4H_2O$ . Triklone (DOEPPING, *A.* **47**, 275; HANDL, *J.* **1859**, 279) Krystalle. — Basisches bernsteinsaures Eisenoxysalz  $OFe_2(C_4H_4O_4)_3$ . Rotbrauner, gelatinöser, sehr voluminöser Niederschlag, der nach dem Trocknen und Zerreiben ein dunkel-zeigelfarbiges Pulver darstellt (DOEPPING, *A.* **47**, 279). Dieses Salz kann zur quantitativen Trennung des Eisenoxys von Zinkoxyd, Manganoxys, Nickeloxys und Kobaltoxyd dienen (vgl. FRESSENIUS, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. 6. Aufl. [Braunschweig 1900], Bd. I, S. 578). — Kobaltoxydsalz. Monokline (HANDL, *J.* **1859**, 279) Krystalle. —  $CoK_2(C_4H_4O_4)_3$ . Krystalle (REYNOLDS, *Soc.* **73**, 702). —  $NiC_4H_4O_4 + 4H_2O$ . Grüne Krystalle (DOEPPING, *A.* **47**, 274). —  $NiK_4(C_4H_4O_4)_3 + H_2O$ . Krystalle (REYNOLDS, *Soc.* **73**, 702).

*Umwandlungsprodukte ungewisser Struktur aus Bernsteinsäure.*

Chloride  $C_4OCl_6$  („Dichlormaleinsäuretetrachloride“), vielleicht  $\begin{matrix} CCl \cdot CCl_3 \\ \cdot \\ CCl \cdot CCl \end{matrix}$  und  $\begin{matrix} CCl \cdot CCl_2 \\ \cdot \\ CCl \cdot CCl_2 \end{matrix} > O$ ). *B.* Man kocht 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäure mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid und destilliert das Produkt, wobei das über 130° Siedende getrennt aufgefangen wird. Je 30 g dieses Destillates erhitzt man mit 45 g Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 230° und fraktioniert das erhaltene Produkt. Den bei 125–215° siedenden Anteil trägt man in Wasser ein und destilliert das gefällte Öl mit Wasser. Hierbei geht zunächst flüssiges Chlorid über, dann festes Chlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] **31**, 2, 7).

a) Flüssiges Chlorid  $C_4OCl_6$ . Flüssig. Siedet gegen 200°. Destilliert unzersetzt mit Wasserdämpfen. — Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 130° oder durch Kochen mit wäbr. Natronlauge sehr langsam in Dichlormaleinsäure umgewandelt. Diese Umwandlung erfolgt rasch durch alkoholisches Natron und beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure. Nimmt direkt weder Chlor noch Brom auf. Beim Einleiten von  $NH_3$  in die alkoholische Lösung des Chlorids wird sofort Salmiak abgeschieden. Mit Anilin entsteht eine bei 196° schmelzende, krystallisierte Verbindung. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 240–270° geht das flüssige Chlorid zum Teil in das feste Chlorid (s. u.) über, gleichzeitig wird Hexachloräthan gebildet.

b) Festes Chlorid  $C_4OCl_6$ . Blätter. F: 41°; Kp: 209°. Riecht campherartig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Sublimiert äußerst leicht. — Ist gegen Wasser beständiger als das flüssige Chlorid, da es selbst beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° kaum zersetzt wird. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure erfolgt aber Bildung von Dichlormaleinsäure. Alkoholisches Ammoniak wirkt selbst bei 130° schwer ein; bei 140° erfolgt bereits Verkohlung. Wird durch Kochen mit Anilin nicht verändert.

*Ester der Bernsteinsäure.*

Monomethylester der Bernsteinsäure, Bernsteinmethylestersäure  $C_6H_8O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$ . *B.* Durch Kochen von Bernsteinsäureanhydrid mit Methylalkohol (BONE, SUDBOROUGH, SPANKLING, *Soc.* **85**, 539). — Platten (aus Schwefelkohlenstoff). F: 57–58° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1046), 58° (BONE, SU., Sp.). Kp<sub>760</sub>: 151° (BOU.). Löslich in Wasser und den üblichen organischen Mitteln (BOU.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,21 \times 10^{-5}$  (BONE, SU., Sp.). — Bei der Elektrolyse der methylalkoholischen Lösung des Natriumsalzes entstehen Adipinsäuredimethylester (70%) und ein Tricarbonsäureester  $C_{12}H_{20}O_8$  (Syst. No. 184) (BOU., *Bl.* [3] **29**, 1042, 1045). Verseifungs-

<sup>1)</sup> Nach dem für die 4. Auflage geltenden Literaturschlußterminen (1. I. 1910) wird von OTT (*A.* **392**, 256) für beide Chloride  $C_4OCl_6$  die Struktur  $\begin{matrix} CCl \cdot CCl_3 \\ \cdot \\ CCl \cdot CCl_2 \end{matrix} > O$  und damit das Bestehen einer Dimorphie angenommen.

geschwindigkeit in saurer Lösung: J. MEYER, *Ph. Ch.* **66**, 97, in alkalischer Lösung: J. ME., *Ph. Ch.* **67**, 287. Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol in Gegenwart von HCl bei 15°: BONE, SU., SP., *Soc.* **85**, 541. —  $\text{AgC}_6\text{H}_7\text{O}_4$  (BONE, SU., SP.).

**Dimethylester, Bernsteinsäuredimethylester, Dimethylsuccinat**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Krystalle. F: 18°; Kp: 195,2° (korr.);  $D_4^{20}$ : 1,1162. Ausdehnung: WEGER, A. **221**, 88. F: 18,5°; Kp: 195,3° (korr.);  $D_4^{20}$ : 1,12611;  $D_4^{25}$ : 1,11718 bei 25° (PERKIN, *Soc.* **45**, 516). F: 19°; Kp<sub>10</sub>: 80°;  $D_4^{20}$ : 1,12077 (EMERY, B. **22**, 3185).  $D_4^{25}$ : 1,1202;  $n_D^{20}$ : 1,41774;  $n_D^{25}$ : 1,41976;  $n_D^{30}$ : 1,42868 (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140). Molekulare Verbrennungswärme für festen Bernsteinsäuredimethylester bei konstantem Druck: 703,6 Cal., für flüssigen Bernsteinsäuredimethylester bei konstantem Druck: 708,5 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] **40**, 350). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **45**, 576. Elektrische Leitfähigkeit: BARTOLI, G. **24** II, 163. Stufenweise Verseifung in saurer Lösung: J. MEYER, *Ph. Ch.* **66**, 98, in alkalischer Lösung: J. M., *Ph. Ch.* **67**, 286.

**Monoäthylester, Bernsteinäthylestersäure**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei allmählichem Eintragen von verdünnter alkoholischer Kalilauge in die Lösung von Bernsteinsäurediäthylester in Alkohol (v. MILLER, HOFER, B. **28**, 2431). Bei mehrstündigem Kochen von Bernsteinsäureanhydrid mit absolutem Alkohol, neben etwas Bernsteinsäurediäthylester (HEINTZ, J. **1859**, 280). Aus Bernsteinsäureanhydrid und Natriumäthylat in kaltem Alkohol (BLAISE, *Bl.* [3] **21**, 643). — Öl von sehr saurem Geschmack. Siedet unter 42 mm bei 172° und zerfällt dabei teilweise in den Diäthylester und die freie Säure (BL.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (HE.; BL.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,02 \times 10^{-5}$  (WALKER, *Soc.* **61**, 711). — Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes entstehen Adipinsäurediäthylester, Propionsäureester, Acrylsäureester,  $\beta$ -Oxy-propionsäureester und ein Tricarbonsäureester  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_8$  (Syst. No. 184) (CRUM BROWN, WALKER, A. **261**, 117; **274**, 55; BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1041, 1043). Elektrolysiert man ein Gemisch des Kaliumsalzes mit Kaliumacetat in wäbr. Lösung an der Anode unter Benutzung einer konz. Kaliumcarbonatlösung, durch die Kohlendioxyd geleitet wird, als Kathodenlösung, so erhält man Buttersäureester neben Adipinsäureester (v. MILLER, HOFER, B. **28**, 2433). Verseifungsgeschwindigkeit in saurer Lösung: J. MEYER, *Ph. Ch.* **66**, 99, in alkalischer Lösung: J. M., *Ph. Ch.* **67**, 290. — Natriumsalz. Nadelchen (aus Alkohol + Äther). Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BL.). —  $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4)$ . Nicht krystallisierbar. Schwer löslich (HE.).

**Methyl-äthyl-ester der Bernsteinsäure, Methyläthylsuccinat**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem Silbersalz des Monoäthylesters und Methyljodid (KÖHLER; vgl. WEGER, A. **221**, 88). — Bleibt bei -20° flüssig. Kp: 208,2° (korr.).  $D^{20}$ : 1,0925. Ausdehnung: WEGER.

**Diäthylester, Bernsteinsäurediäthylester, Diäthylsuccinat, „Bernsteinsäure-ester“**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei der Destillation von Bernsteinsäure mit Alkohol und konz. Salzsäure (DARCET, *A. ch.* [2] **58**, 291). Man leitet Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung von Bernsteinsäure (FEHLING, A. **49**, 186). — *Darst.* Man kocht 2 Stunden ein Gemenge von 300 g Bernsteinsäure, 450 g 92%igem Alkohol und 15 g konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler (VOLHARD, Privatmitteilung). Man kocht 10 g Bernsteinsäure mit 40 g absolutem Alkohol und 4 g konz. Schwefelsäure 4 Stunden am Rückflußkühler (E. FISCHER, SPEIER, B. **28**, 3255). Man kocht 10 g Bernsteinsäure mit 50 g absolutem Alkohol, die 0,5 g bis 1,5 g Chlorwasserstoff enthalten, 4 Stunden am Rückflußkühler (E. FISCHER, SPEIER, B. **28**, 3255). Man leitet mit Chlorwasserstoff beladenen Alkoholdampf durch ein in beständiger Destillation befindliches, 100–110° heißes Gemisch von Bernsteinsäure und ebenfalls Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol (J. K. PHELPS, HUBBARD, C. **1907** II, 224). Durch Einleiten von Alkoholdampf in eine auf 100° erhitze Lösung von Bernsteinsäure in Alkohol, welche etwas Chlorwasserstoff und etwas Chlorzink enthält (J. K. PHELPS, M. A. PHELPS, C. **1907** II, 1401). Einfluß verschiedener entwässerter Salze auf die Bildung des Esters: BOGOJAWLENSKY, NARBUTT, B. **38**, 3349. Befreiung des Esters von freier Säure durch festes Kaliumcarbonat: J. K. PHELPS, M. A. PHELPS, EDDY, C. **1908** II, 1247.

Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen durch flüssige Luft. F: -20,8° (korr.) (SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **22**, 233). Kp<sub>760</sub>: 217,7° (korr.);  $D^{20}$ : 1,0718;  $D^{25}$ : 1,0475; Ausdehnung: KOPP, A. **95**, 327. Kp: 215,4° (korr.);  $D^{20}$ : 1,0596; Ausdehnung: WEGER, A. **221**, 89. Kp: 216,5° (korr.);  $D^{20}$ : 1,04645;  $D^{25}$ : 1,03832 (PERKIN, *Soc.* **45**, 515). Kp<sub>15</sub>: 104–105°;  $D^{19}$ : 1,0416 (PATTERSON, HENDERSON, FAIRLIE, *Soc.* **91**, 1843).  $D_4^{18}$ : 1,0462;  $n_D^{18}$ : 1,42193;  $n_D^{20}$ : 1,42900 (EIJKMAN, R. **12**, 276).  $D_4^{20}$ : 1,0490;  $n_D^{20}$ : 1,42036;  $n_D^{25}$ : 1,42249;  $n_D^{30}$ : 1,43177 (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 140). Molekulare Verbrennungswärme: 1007,680 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] **8**, 143). Spezifische Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* **1**, 381. Magnetische Suszeptibilität: PASCAL, *Bl.* [4] **5**, 1113. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **45**, 576.

Gibt beim Erhitzen mit Tonerde auf  $400^\circ$  Cyclohexandion-(1.4), neben Kohlendioxyd, Äthylen und Wasser (SENDERENS, *Bl.* [4] 5, 485). — Beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Brom auf  $100^\circ$  werden Bernsteinsäure, etwas Bernsteinsäureanhydrid, Äthylbromid und andere Produkte gebildet (URECH, *B.* 13, 1692; 14, 340). Durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Brom auf  $130-140^\circ$  erhält man wesentlich Mono- und Dibrombernsteinsäure (SCHACHERL, *B.* 14, 637). — Stufenweise Verseifung in saurer Lösung: J. MEYER, *Ph. Ch.* 66, 100; in alkalischer Lösung: REICHER, *R.* 4, 350; KNOBLAUCH, *Ph. Ch.* 26, 96; J. MEYER, *Ph. Ch.* 67, 286. Zur Geschwindigkeit der Verseifung durch wäßr. Alkalien vgl. auch HJELT, *B.* 31, 1845. — (Alkoholhaltiger) Bernsteinsäurediäthylester gibt bei der Einw. von Kalium oder Natrium Succinylbernsteinsäurediäthylester (FEHLING, *A.* 49, 192; HERMANN, *A.* 211, 309). Reiner Bernsteinsäurediäthylester reagiert weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei  $100^\circ$  mit Natrium; die Bildung von Succinylbernsteinsäurediäthylester tritt erst ein, wenn durch Hinzufügen einiger Tropfen Alkohol das die Reaktion bewirkende Natriumäthylat entstanden ist (DUISBERG, *B.* 16, 133). Succinylbernsteinsäurediäthylester entsteht auch bei der Einw. von alkoholfreiem Natriumäthylat auf Bernsteinsäurediäthylester (VOLHARD; vgl. DUISBERG, *B.* 16, 134).

Bei der Umsetzung zwischen Bernsteinsäurediäthylester und Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat entstehen im wesentlichen Phenylitaconsäure, Phenylitaconsäure und Dibenzalbernsteinsäure; bei Temperaturen unterhalb  $20^\circ$  wird vorzugsweise letztere Säure, bei  $20-40^\circ$  vorwiegend Phenylitaconsäure gebildet (STOBBE, *B.* 41, 4353; vgl. ST., KLOEPFEL, *B.* 27, 2405; ST., NAOUM, *B.* 37, 2241; HECHT, *M.* 24, 367). Mit Furfural und Natriumäthylat entsteht ein Reaktionsprodukt, das bei der Verseifung mit Barytwasser  $\alpha,\delta$ -Difurylfulgensäure  $C_4H_3O \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C(CO_2H) : CH \cdot C_4H_3O$  und Furylitaconsäure  $C_4H_3O \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  liefert (FICHTER, SCHEUERMANN, *B.* 34, 1627; ST., ECKERT, *B.* 38, 4079). Bei der Einw. von Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht Dimethylitaconsäure, neben anderen Produkten (STOBBE, *B.* 26, 2314; *A.* 282, 283, 286); von diesen isolierte STOLLÉ (*J. pr.* [2] 67, 197) einen Lactonsäureester  $C_{12}H_{18}O_4$  (Syst. No. 2619). Bernsteinsäureester liefert mit Methyläthylketon in Gegenwart von Natriumäthylat als Hauptprodukt  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -äthyliden-brenzweinsäure und als Nebenprodukt  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -äthyl-itaconsäure (STOBBE, *A.* 282, 302; STOBBE, STRIGEL, MEYER, *A.* 321, 105). Bei der Umsetzung des Bernsteinsäurediäthylesters mit Acetophenon in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht ein Gemisch von Estersäuren, das bei der Verseifung mit Barytwasser als Hauptprodukt  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -phenyl-itaconsäure  $(C_6H_5)(CH_3)C : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  liefert; daneben werden geringere Mengen von  $\gamma$ -Methylen- $\gamma$ -phenyl-brenzweinsäure  $CH_2 : C(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  und wenig  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -phenyl-isoitaconsäure  $(C_6H_5)(CH_3)C : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  erhalten (STOBBE, *A.* 282, 288; 308, 114). Mit Propiophenon entsteht in Gegenwart von Natriumäthylat ein Gemisch von Estersäuren, das bei der Verseifung mit Barytwasser als Hauptprodukt  $\gamma$ -Äthyliden- $\gamma$ -phenyl-brenzweinsäure und daneben in geringer Menge  $\gamma$ -Äthyl- $\gamma$ -phenyl-itaconsäure und  $\gamma$ -Äthyl- $\gamma$ -phenyl-isoitaconsäure liefert (STOBBE, NIEDENZU, *A.* 321, 94). Mit Benzophenon in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht Diphenyl-itaconsäure-monoäthylester (STOBBE, *A.* 282, 318; 308, 89). Bei der Einw. von Desoxybenzoin in Gegenwart von Natriumäthylat bildet sich ein Ester, der durch Barytwasser oder Natronlauge zu  $\gamma$ -Benzal- $\gamma$ -phenyl-brenzweinsäure verseift wird (STOBBE, *A.* 308, 156). Die Kondensation mit Dibenzylketon in Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat führt zu  $\gamma$ -Benzal- $\gamma$ -benzyl-brenzweinsäure oder ihrem Monoäthylester (STOBBE, *A.* 308, 175). Mit Benzalacetophenon in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht neben einer Verbindung  $C_{22}H_{24}O_4$  ein Gemisch von Estersäuren, das bei der Verseifung mit Barytwasser oder Natronlauge  $\gamma$ -Phenacyl- $\gamma$ -phenyl-brenzweinsäure  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  und eine isomere Säure liefert (STOBBE, *A.* 314, 111). — Mit Zimtsäureäthylester entsteht in Gegenwart von Natriumäthylat ein Gemisch von Estersäuren, die durch Kochen mit Barytwasser zu  $\beta$ -Phenyl-butan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure verseift werden (STOBBE, *A.* 315, 232). Aus Bernsteinsäureester und Trimethylendicarbonsäureester bildet sich in Äther bei Gegenwart von Natriumamid bei  $8-10^\circ$  neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt  $130^\circ$  die Verbindung

$CH_2 \cdot C \begin{array}{l} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C : (NH) \cdot CH \cdot CO_2K \end{array}$  (?) (Syst. No. 1354) (RADULESCU, *B.* 42, 2771). Mit Valerolacton entstehen in Gegenwart von Natriumäthylat die Säure

$$CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{l} CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ OC \cdot O \cdot CO \end{array}$$

(Syst. No. 2573) und das Anhydrid

$$O \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} CH_2$$

(Syst. No. 2761) (FITTIG, SALOMON, WERNHER, *A.* 331, 159, 191). Bernsteinsäureester reagiert mit Natriumbenzamid unter Bildung von Natriumsuccinimid und Äthylbenzoat; daneben entstehen Benzamid, bernsteinsaures Natrium, benzoesaures Natrium, Natriumdibenzamid, eine Verbindung vom Schmelzpunkt  $135^\circ$  (Prismen, schwer löslich in Wasser, löslich in Sodalösung), eine Ver-

bindung vom Schmelzpunkt 192° (Nadeln, aus siedendem Alkohol) und eine Molekularverbindung von Bernsteinsäure mit Benzamid  $C_6H_5O_4 + 2C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$  (TITHERLEY, *Soc.* 85, 1682). Bernsteinsäureester liefert mit Guanidin Bernsteinsäure-monoguanidid, mit Guanidinderhodanid + Natriumäthylat eine Verbindung  $C_7H_{13}O_3N_3$  (Nadeln aus Wasser; F: 190° bis 191°) (MICHAEL, *J. pr.* [2] 49, 39). — Einw. von Äthyljodid und Zink auf Bernsteinsäureester: CLAUS, *A.* 141, 55. Bernsteinsäureester gibt mit Allyljodid und Zink  $\gamma, \gamma$ -Diallyl- $\gamma$ -butyrolacton (KASANSKI, *C.* 1904 I, 1330; *J. pr.* [2] 71, 249). Läßt sich mittels Magnesiummethyljodids in 2.5-Dimethyl-hexandiol-(2.5) überführen (POGORZELSKI, *Zh.* 35, 882; *C.* 1904 I, 578). Kann durch Phenylmagnesiumbromid in 1.1.4.4-Tetraphenyl-butandiol-(1.4) übergeführt werden (VALEUR, *Bl.* [3] 29, 685; DILTHEY, *Last.* B. 37, 2640; ACREE, *Am.* 33, 191). Reagiert mit den Halogenmagnesiumverbindungen der primären aromatischen Amine unter Bildung symm. disubstituierter Succinamide; so entsteht mit Anilinmagnesiumjodid Bernsteinsäuredianilid (BODROUX, *C. r.* 142, 402).

Verseifung von Bernsteinsäureester durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* 149, 236.  $TiCl_4 + C_6H_{14}O_4$  (DEMARÇAY, *Bl.* [2] 20, 131). —  $2TiCl_4 + C_6H_{14}O_4$  (DEM., *Bl.* [2] 20, 130). —  $2SbCl_5 + C_6H_{14}O_4$ . Nadeln. In Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff unzersezt löslich. Ziemlich luftbeständig (ROSENHEIM, LÖWENSTAMM, *B.* 35, 1121).

**Äthyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester der Bernsteinsäure**  $C_8H_{13}O_4Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ . B. Entsteht neben Bernsteinsäure-bis-chloräthylester und Bernsteinsäure-äthylenester beim vorsichtigen Überschichten von Succinylchlorid mit Glykol und Behandeln des Produktes mit absolutem Alkohol (VORLÄNDER, *A.* 280, 179). — Öl.  $Kp_{30}$ : 170–172°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester**  $C_8H_{13}O_4Cl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ . B. Entsteht neben anderen Verbindungen aus Succinylchlorid und Glykol (VORLÄNDER, *A.* 279, 180). Aus Succinylchlorid und  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol (V.). — Öl.  $Kp_{30}$ : 204–205°. Kaum löslich in Ligroin, mischbar mit Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig.

**Äthyl-propyl-ester**  $C_9H_{17}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp$ : 231,1° (korr.);  $D_4^{20}$ : 1,03866; Ausdehnung: WIENS, *A.* 253, 301.

**Dipropylester**  $C_{10}H_{19}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $Kp_{782,2}$ : 246–247°; spezifische Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 381.  $Kp$ : 250,8° (korr.);  $D_4^{15}$ : 1,0157;  $D_4^{18}$ : 1,0062;  $D_4^{25}$ : 0,9986 (PERKIN, *Soc.* 53, 563). Magnetische Rotation: PERKIN.

**Diisopropylester**  $C_{10}H_{19}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp$ : 247,1° (korr.);  $D_4^{15}$ : 1,0189; Ausdehnung: WIENS, *A.* 253, 301.  $Kp_{761}$ : 228°;  $D_4^{15}$ : 1,009;  $D_4^{25}$ : 0,997 (SILVA, *A.* 154, 255).

**Äthyl-butyl-ester**  $C_{10}H_{19}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp$ : 247° (korr.);  $D_4^{15}$ : 1,02178; Ausdehnung: WIENS, *A.* 253, 300.

**Propyl-butyl-ester**  $C_{11}H_{21}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp$ : 258,7° (korr.);  $D_4^{15}$ : 1,0106; Ausdehnung: WIENS, *A.* 253, 301.

**Di-*sek.*-butyl-ester**  $C_{12}H_{23}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $Kp_{750}$ : 255,5–256,5° (korr.);  $D_4^{15}$ : 0,9735;  $n_D^{20}$ : 1,4238 (NORRIS, GREEN, *Am.* 26, 311).

**Diisobutylester**  $C_{12}H_{23}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Flüssig.  $Kp$ : 264,8–265,8° (korr.);  $D_4^{15}$ : 0,97374;  $D_4^{25}$ : 0,96670 (PERKIN, *Soc.* 45, 519). Spezifische Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 382. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576.

**Di-*akt.*-amylester** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{14}H_{27}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{25}$ : 178–180° (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 575).  $Kp_{30}$ : 175° (MINGUIN, *C. r.* 140, 947).  $D_4^{15}$ : 0,9592 (W., *Ph. Ch.* 55, 12). Für  $l = 10$  cm ist  $\alpha_D^{20} + 3,61^\circ$  (W., *Ph. Ch.* 20, 575),  $+4,5^\circ$  (M.). Rotationsdispersion: W., *Ph. Ch.* 55, 12.

**Diisomylester**  $C_{14}H_{27}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Erstarrt nicht bei  $-16^\circ$  (GUARESCHI, DEL-ZANNA, *B.* 12, 1699).  $Kp_{728}$ : 289,9° (korr.);  $D_4^{15}$ : 0,9612 (G., D.-Z.).  $Kp_{765,4}$ : 298–299°; spezifische Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 382.

**Äthyl-*n*-heptyl-ester**  $C_{13}H_{25}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp$ : 291,4° (korr.);  $D_4^{15}$ : 0,9850; Ausdehnung: WIENS, *A.* 253, 302.

**Di-*n*-heptylester**  $C_{15}H_{29}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp$ : 350,1° (korr.);  $D_4^{15}$ : 0,95185; Ausdehnung: WIENS, *A.* 253, 302.

**Diäthylester**  $C_{8}H_{17}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$ . Blättchen. F: 58° (TRUSCHKEW, *J.* 1859, 406). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, leicht in Benzol, Chloroform, Äther (R. MEYER, MARX, *B.* 41, 2462).

**Diallylester**  $C_{10}H_{17}O_4 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ .  $Kp_{750,5}$ : 249–250°; spezifische Wärme: R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 387.

**Mono-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-ester**  $C_6H_{10}O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von Glykol mit Bernsteinsäure auf 195–200° (LOURENÇO, *A.* 115, 358; *A. ch.* [3] 67, 293). — Krystalle. Schmilzt unterhalb 100°. Löslich in Wasser; leicht löslich in einem Gemisch von Alkohol und Äther. — Geht bei 300° in Bernsteinsäureäthylenester über.

**Äthyl-[ $\beta$ -oxy-äthyl]-ester**  $C_8H_{14}O_5 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Bei 15-stündigem Kochen von 25 g Glykol mit 10 g Bernsteinsäureäthylester (VORLÄNDER, *A.* 280, 199). — Flüssig.  $Kp_{760}$ : 182–183°. Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform; unlöslich in Ligroin.

**Bernsteinsäure-äthylenester**  $(C_4H_6O_4)_x$ . Ist nach kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen in Eisessig und in Phenol dimolekular und hat vielleicht die Formel  $H_2C \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2$  (VORLÄNDER, *A.* 280, 173). — *B.* Man erhitzt 33 g bernsteinsaures Silber mit 21 g Äthylenbromid erst 16 Stunden auf 95°, dann 40 Stunden auf 100° (VORLÄNDER, *A.* 280, 177). Aus Bernsteinsäure und Glykol (V.). Entsteht neben Äthyl- $\beta$ -chloräthyl-succinat und Bis- $\beta$ -chloräthyl-succinat beim Überschichten von Bernsteinsäurechlorid mit Glykol (V.). Bei allmählichem Eintragen von 15,5 g Succinylchlorid, gelöst in 80 ccm Benzol, in das gelinde erwärmte Gemisch aus Dinatriumglykolat und 50 ccm Benzol (V.). Entsteht neben anderen Verbindungen bei 35-stündigem Erwärmen auf 100° von 4,8 g Bis- $\beta$ -chloräthyl-succinat mit 6,6 g bernsteinsauerm Silber (V., *A.* 280, 200). Beim Erhitzen des Äthyl- $\beta$ -oxyäthyl-succinats auf 300° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 296). Beim Behandeln von Fumarsäure- oder Maleinsäure-äthylenester, gelöst in Eisessig, mit Natriumamalgam in der Wärme (V., *A.* 280, 196). — Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Alkohol).  $F$ : 88–90°.  $D^{17}$ : 1,345. Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff (V.). — Destilliert auch im Vakuum unter Zersetzung (V.). Liefert beim Erhitzen mit HBr Äthylenbromid (V.). Beim Erwärmen mit Natriumäthylat entsteht Succinylbernsteinsäurediäthylester (V.).

**Bernsteinsäure-glycerinester, Succinin von van Bemmelen**  $(C_7H_{10}O_5)_x$ . *B.* Gleiche Teile Bernsteinsäure und Glycerin werden auf 200° erhitzt (VAN BEMMELEN, *J.* 1856, 602; FUNARO, DANESI, *J.* 1880, 799). — Fast farblose, halbfeste Masse, die über Schwefelsäure oder bei 100° gummiartig wird (F., D.). Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Äther (F., D.). — Wird sehr leicht durch verdünnte Säuren, ätzende und kohlensäure Alkalien verseift (F., D.). Liefert ein Benzoylderivat (B.).

**Bernsteinsäure-glycerinester, Succinin von Otto**  $(C_7H_{10}O_5)_x$ . *B.* Aus Natriumsuccinat und 1,3-Dichlor-propanol-(2) (OTTO, *Bulet.* 2, 133). — Sirup. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser usw., leicht in Alkalien.

**Äthylidenoxysuccinat**  $C_6H_{12}O_6 = \begin{array}{c} O \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot O \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot CH_2 \qquad \qquad \qquad CH_2 \cdot CO \end{array}$  s. Syst. No. 2960.

*Anhydride, Peroxyde, gemischte Anhydride und Chlorwasserstoff-Derivate der Bernsteinsäure.*

**Bernsteinsäure-anhydrid**  $C_4H_4O_3 = \begin{array}{c} CH_2 \cdot CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \cdot CO \end{array} O$  s. Syst. No. 2475.

**Bernsteinäthylestersäure-anhydrid**  $C_{12}H_{18}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Bernsteinsäureäthylesterchlorid (s. u.) und dessen Natriumsalz in Äther (MOL, *R.* 26, 394). Aus äthylesterbernsteinsauerm Natrium und Phosphoroxylchlorid in Äther (M.). — Krystalle.  $F$ : 28°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther, schwer in Petroläther. — Beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung entstehen Succinamidsäure-äthylester und bernsteinäthylestersaures Ammonium (?).

**Succinylperoxyd**  $(C_4H_4O_4)_x$ . Vgl. BAEYER, VILLIGER, *B.* 34, 762; CLOVER, HOUGHTON, *Am. S.* 30. — *B.* Beim Schütteln unter Kühlung von 1 Mol.-Gew. Succinylchlorid mit 1 Mol.-Gew. Natriumsuperoxydhydrat, gelöst in Eiswasser (+ wenig Wasserstoffsuperoxyd) oder in 10%iger Natriumacetatlösung (VANINO, THIELE, *B.* 29, 1724). — Krystallinisch. Explodiert heftig, langsam erhitzt, bei 120°; rasch erhitzt, unter 100°. Explodiert beim Reiben und beim Übergießen mit Anilin oder konz. Schwefelsäure. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln (V., T.). — Bleicht Indigo, entfärbt  $KMnO_4$ . Mit Phenylhydrazin, gelöst in Äther, oder mit alkoholischem Ammoniak entsteht Succinimid (V., T.).

**Succinmonopersäure**  $C_4H_4O_5 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot OH$ . *B.* Aus dem sauren Succinperoxyd (s. u.) mittels Wassers bei ca. 30° (CLOVER, HOUGHTON, *Am.* 32, 61). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). *F*: 107° (Zers.). Ist in Wasser leichter löslich als Bernsteinsäure. Leicht löslich in Alkohol, Aceton; löslich in Äther; schwer löslich in Chloroform. Zersetzt sich beim Stehen. Bei vorsichtigem Erhitzen im Ölbad entsteht Acrylsäure.

**Saures Succinperoxyd, Succinsuperoxydsäure**  $C_8H_{10}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Bernsteinsäureanhydrid und 7,5%iger Wasserstoff-superoxyd-Lösung unterhalb 30° (CLOVER, HOUGHTON, *Am.* 32, 55; STEARNS & Co., *D. R. P.* 170727; *C.* 1906 II, 79). — Plättchen. Erweicht bei 115°, schmilzt vollständig bei 128° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton; schwer löslich in Äther; unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin (C., H.). — Zersetzt sich langsam beim Liegen an der Luft (C., H.). Gibt beim Eintragen in siedendes Xylol Bernsteinsäureanhydrid und in geringer Menge Adipinsäure (C., H.). Explodiert beim Berühren mit einer offenen Flamme (C., H.). Wirkt auf Kaliumjodid fast augenblicklich ein (C., H.). Gibt mit Wasser bei ca. 24° Succinmonopersäure (s. o.) (C., H.; St. & Co.).

**Borsäure-bernsteinsäure-anhydrid**  $C_{12}H_{12}O_{12}B_2$ . *B.* Aus Bernsteinsäure und Borsäure-essigsäure-anhydrid (PICET, GELEZNOFF, *B.* 36, 2224). — Krystalle (aus Aceton). *F*: 164°. Leicht löslich in Aceton und Chloroform; sonst unlöslich.

**Bernsteinsäure-äthylester-chlorid**  $C_4H_5O_3Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ . *B.* Durch Einw. von Phosphortrichlorid auf Bernsteinsäuremonoäthylester (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 645). Aus dem Natriumsalze des Bernsteinsäuremonoäthylesters mit Phosphoroxychlorid (MICHAELIS, HERMENS, *B.* 25, 2748; *Mol. R.* 26, 384). — Öl. *Kp*<sub>90</sub>: 144° (M., H.); *Kp*<sub>42</sub>: 115° (BL.); *Kp*<sub>20</sub>: 92° (MOL.). Zerfällt bei der Destillation auch unter vermindertem Druck unter Bildung von Bernsteinsäureanhydrid und Äthylchlorid (M., H.; BL.). — Gibt mit Zinkdimethyl Lävulinsäureäthylester (BL., *Bl.* [3] 21, 647).

**Bernsteinsäuredichlorid, Bernsteinsäurechlorid, Succinylchlorid**  $C_4H_4O_2Cl_2 = ClOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ . Zur Konstitution vgl. VORLÄNDER, *B.* 30, 2268 Anm. — *B.* Aus Bernsteinsäure und (etwas über) 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 293); man destilliert das unter 120° Siedende ab und fällt aus dem Rückstande durch Ligroin das Succinylchlorid aus; beigemengtes Phosphoroxychlorid bleibt im Ligroin gelöst (MÖLLER, *J. pr.* [2] 22, 208). Man erhitzt äquimolekulare Mengen Bernsteinsäureanhydrid und  $PCl_5$  20 Stunden auf 120–130° und fraktioniert das Reaktionsgemisch im Vakuum (VORLÄNDER, *A.* 280, 183). — Erstarrt bei 0° zu tafel- und blätterförmigen Krystallen (HEINTZ, *J.* 1859, 280). *F*: 16–17° (VORL., *A.* 280, 183). Siedet nicht unzersetzt an der Luft (VORL., *A.* 280, 183). *Kp*<sub>760</sub>: 190–192° (korr.); *Kp*<sub>214</sub>: 150–152° (PERKIN, *Soc.* 53, 563); *Kp*<sub>25</sub>: 103–104° (VORL., *A.* 280, 183). *D*<sub>4</sub><sup>25</sup>: 1,4252; *D*<sub>15</sub><sup>25</sup>: 1,4123; *D*<sub>20</sub><sup>25</sup>: 1,4073; *D*<sub>25</sub><sup>25</sup>: 1,3809 (PE., *Soc.* 53, 564). Magnetische Rotation: PE., *Soc.* 53, 602. — Bei der Einw. von viel Phosphorpentachlorid auf Succinylchlorid entstehen zwei Chloride  $C_4OCl_6$  (s. S. 607) (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 1). Beim Einleiten von Chlor in siedendes Succinylchlorid entstehen Fumarsäurechlorid, Chlorfumarsäurechlorid und wenig Dichlormaleinsäurechlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 24). Succinylchlorid liefert bei der Einw. von Brom in Gegenwart von Eisen Dibrommaleinsäureanhydrid (VANDEVELDE, *C.* 1900 I, 404). Gibt in ätherischer Lösung bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Eisessig  $\gamma$ -Butyrolacton (SAIZEW, *A.* 171, 261). Beim Erwärmen mit entwässerter Oxalsäure entsteht Bernsteinsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 16). Beim Eintragen von Succinylchlorid in wäßr. Ammoniak oder bei der Einw. von Ammoniakgas auf das Chlorid in Benzollösung entstehen  $H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 614)

und  $\begin{matrix} CH_2 \cdot C(NH_2)_2 \\ | \\ CH_2 - CO \end{matrix} \rangle O$  (?) (Syst. No. 2475) (AUGER, *Bl.* [2] 49, 347; *A. ch.* [6] 22, 324). Die

Reaktion mit Zinkdiäthyl (in Benzol) führt zu  $\gamma$ , $\gamma$ -Diäthyl- $\gamma$ -butyrolacton und  $\gamma$ , $\gamma$ -Diäthyl- $\gamma$ -oxy-buttersäure (WISCHN, *A.* 143, 262; EMMERT, FRIEDRICH, *B.* 15, 1852). Mit Benzol und Aluminiumchlorid entstehen  $\alpha$ , $\beta$ -Dibenzoyl-äthan und  $\gamma$ , $\gamma$ -Diphenyl- $\gamma$ -butyrolacton (AUGER, *Bl.* [2] 49, 345; *A. ch.* [6] 22, 313). Succinylchlorid reagiert mit 2 Mol. Natrium-

malonester in Benzol oder Äther unter Bildung von Succinylmalonester  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \rangle C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  und Succinyldimalonester  $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  ein (SCHKIBER, LUNGWITZ, *B.* 42, 1320).

#### Ammoniakderivate der Bernsteinsäure.

**Butanamidsäure, Bernsteinsäuremonoamid, Succinamidsäure**  $C_4H_5O_3N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Das Bariumsalz entsteht bei gelindem Erwärmen von Succinimid mit Barythydrat in wäßr. Lösung; man erhält daraus die freie Säure durch Zerlegen mit

Schwefelsäure (TEUCHERT, A. 134, 140; SERDA, WIEDEMANN, B. 23, 3284). Das Calciumsalz entsteht beim Kochen von Succinimid mit Kalkmilch (MENSCHUTKIN, A. 162, 175). Das Bleisalz entsteht beim Kochen von Succinimid mit Bleiglätte und Wasser (TEU., A. 134, 156). Succinamidsäure entsteht beim Erhitzen von  $\alpha$ -Isonitroso-glutarsäure auf ihren Schmelzpunkt (SERDA, WIEDEMANN, B. 23, 3285). Beim Erwärmen von 1 Tl.  $\alpha$ -Isonitroso-glutarsäure mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid auf 100° (WOLFF, A. 260, 114). — Darst. Man erhält das Silbersalz, indem man eine Lösung von Bernsteinsäureanhydrid in Ammoniak, nachdem man das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade vertrieben hat, mit Wasser und mit Silbernitrat versetzt; das Silbersalz wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt (HOOGEWERFF, VAN DORP, R. 18, 361 Anm.). — Nadeln (aus Aceton); Tafeln und Nadeln (aus Wasser). F: 157° (WOLFF), 156–157° (SERDA, WIEDEMANN), 154° (ÉTAIX, A. ch. [7] 9, 375). Ziemlich löslich in Wasser und heißem Aceton; schwer löslich oder unlöslich in absolutem Alkohol, Ligroin und Benzol (S., Wi.). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 200° in Wasser und Succinimid (S., Wi.). Geht beim Kochen mit Wasser in saures bernsteinsaures Ammonium über (WOLFF; S., Wi.). — Die Salze zersetzen sich meist beim Kochen mit Wasser (TEUCHERT, A. 134, 147). — Hydroxylaminsalz  $NH_2O + C_4H_5O_3N$ . B. Aus succinamidsaurem Barium und schwefelsaurem Hydroxylamin (SSABANEJEW, Ж. 31, 379; C. 1899 II, 32). —  $KC_4H_5O_3N$ . B. Beim Eindunsten einer wäbr. Lösung des Succinimidkaliums (LANDSBERG, A. 215, 201). Äußerst hygroskopische, blättrig krystallinische Masse. —  $Cu(C_4H_5O_3N)_2$ . Dunkelgrünes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol (TEU., A. 134, 153). —  $AgC_4H_5O_3N$ . Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (TEU., A. 134, 147). —  $Mg(C_4H_5O_3N)_2$ . Krystallisiert nach TEUCHERT (A. 134, 163) mit 6 Mol. Wasser, nach LANDSBERG (A. 215, 206) mit 3 Mol. Wasser. —  $Ca(C_4H_5O_3N)_2$ . Krystallpulver oder Prismen bezw. Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (MENSCHUTKIN, A. 162, 175). —  $Ba(C_4H_5O_3N)_2$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser; unlöslich in absolutem Alkohol und Äther. Beim Kochen der wäbr. Lösung entsteht bernsteinsaures Barium (TEU., A. 134, 142). —  $Zn(C_4H_5O_3N)_2$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser; kaum löslich in verdünntem Alkohol; unlöslich in absolutem Alkohol (TEU., A. 134, 159). —  $Cd(C_4H_5O_3N)_2 + H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol (TEU., A. 134, 160). —  $Pb(C_4H_5O_3N)_2$ . Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser (TEU., A. 134, 158). —  $Mn(C_4H_5O_3N)_2 + 5 H_2O$ . Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol (TEU., A. 134, 161).

**Methylester, Succinamidsäuremethylester**  $C_4H_5O_3N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch 3-stündiges Erhitzen von Succinimid mit der 8-fachen Menge Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 170° (HOOGEWERFF, VAN DORP, C. 1899 I, 251; R. 18, 360). Aus succinamidsaurem Silber durch Erhitzen mit  $CH_3I$  in Aceton (H., v. D.). — Täfelchen. F: 89–91° (H., v. D.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Petroläther (H., v. D.). — Liefert mit Natriummethylat in Benzol Succinimid (DE MOULFIED, RULE, Soc. 91, 178).

**Äthylester, Succinamidsäureäthylester**  $C_6H_{11}O_3N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Anhydrids der Bernsteinsäure (S. 609) (MOL, R. 26, 396). — Nadelchen (aus Wasser). F: 75°. Unlöslich in Petroläther, löslich in Äther und Wasser.

**Butandiamid, symm. Bernsteinsäurediamid, Succinamid**  $C_4H_5O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Bernsteinsäureester und wäbr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (FEHLING, A. 49, 196). Beim Erhitzen von Succinimid mit alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100° (MENSCHUTKIN, A. 162, 181). — Nadeln (aus Wasser). F: 242–243° (HENRY, J. 1895, 1333). Löslich in 220 Tln. Wasser von 15°, in 9 Tln. kochendem Wasser (FEHLING); löslich bei 9° in 160 Tln. Wasser (HENRY). Unlöslich in Äther und absolutem Alkohol (FEHLING). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 509,7 Cal. (STROHMANN, J. pr. [2] 55, 265). — Gibt beim Erhitzen auf 200° Ammoniak und Succinimid (FEHLING, A. 49, 197). Reagiert mit Kaliumhyprobromit bei Vermeidung eines Überschusses von freiem Alkali unter Bildung einer Verbindung  $C_4H_5O_3N_2Br$ , welche bei der

Einw. von Alkali  $\beta$ -Lactyl-harnstoff  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \\ | \\ HN-CO-NH \end{matrix}$  liefert (VAN DAM, R. 15, 102; vgl. WEIDEL, ROITHNER, M. 17, 174). —  $C_4H_5O_3N_2 + HgO + \frac{1}{2} H_2O$ . Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (MENSCHUTKIN, A. 162, 173).

**Asymm. Succinamid**  $C_4H_5O_3N_2 = \begin{matrix} CH_2 \cdot C(NH_2)_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > O$  s. bei Bernsteinsäureanhydrid, Syst. No. 2475.

**Bernsteinsäure-bis-oxymethylamid, Bis-[oxymethyl]-succinamid**  $C_6H_{12}O_4N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Succinamid, 40% iger Formaldehydlösung und Kaliumcarbonat (EINHORN, LADISCH, *A.* **343**, 277). — Würzchen (aus Wasser). *F*: 167° (Zers.). Löslich in Alkohol; unlöslich in Äther. — Kondensation mit aromatischen Verbindungen: EINHORN, D. R. P. 156398; *C.* **1905** I, 55.

**Bernsteinsäure-bis-iminoäthyläther, Succin-bis-iminoäthyläther**  $C_8H_{16}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von 4 Mol.-Gew. trockenem HCl in ein mit dem 3-fachen Volumen absolutem Äther versetztes Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Äthylendicyanid und 2 Mol.-Gew. absolutem Alkohol unter starker Abkühlung (PINNER, *B.* **16**, 361; Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 45). Der freie Succinbisiminoäther, aus dem Hydrochlorid mit Kalilauge abgeschieden, zersetzt sich in alkalischer Lösung rasch unter Abgabe von  $NH_3$ . — Hydrochlorid  $C_8H_{16}O_2N_2 + 2HCl$ . Nadeln. Schmilzt bei 115° unter Aufschäumen. Kaum löslich in Alkohol und Äther (P., *B.* **16**, 361). Läßt sich in verdünnter schwefelsaurer Lösung durch Reduktion mit Natriumamalgam bei Gegenwart von asymm. Diphenylhydrazin, asymm. Methylphenylhydrazin oder asymm. Benzylphenylhydrazin in die entsprechenden Hydrazone des Succindialdehyds überführen (HENLE, *B.* **38**, 1367). Wird von Wasser sofort in Salmiak und Bernsteinsäurediäthylester zerlegt (P., *B.* **16**, 361). Liefert mit kaltem wäbr. Ammoniak Succinamid, während mit alkoholischem Ammoniak salzsaures Succinamidin entsteht (P., *B.* **16**, 362). Mit Methylamin wird salzsaures N,N'-Dimethylsuccinimidin  $CH_2 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot NH + HCl$  (Syst. No. 3201) gebildet (vgl. P., *B.* **23**, 2933). Über die Umsetzung mit Diäthylamin und Dipropylamin in Alkohol vgl. PINNER, *B.* **23**, 2930.

**Bernsteinsäure-bis-amidjodid**  $C_4H_8N_2I_4 = H_2N \cdot Cl_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl_2 \cdot NH_2$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von Bernsteinsäuredinitril in gekühlte konz. Jodwasserstoffsäure (BILTZ, *B.* **25**, 2543). — Flocken.

**Succinimid**  $C_4H_5O_2N = \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} NH$  s. Syst. No. 3201.

**Bernsteinsäure-äthylester-nitril,  $\beta$ -Cyan-propionsäure-äthylester**  $C_6H_9O_2N = NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Jod-propionsäure-äthylester und Kaliumcyanid in Alkohol bei Wasserbadtemperatur (HENRY, *Bull. Acad. Royale de Belgique* [3] **18**, 171). Farblose Flüssigkeit von bitterem Geschmack. *Kp*: 228°. *D*<sub>15</sub><sup>20</sup>: 1,0314.

**Butanamidnitril, Bernsteinsäure-amid-nitril,  $\beta$ -Cyan-propionsäure-amid**  $C_4H_6ON_2 = NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Cyan-propionsäure-äthylester und wäbr. Ammoniak (HENRY, *Bull. Acad. Royale de Belgique* [3] **18**, 174). — Blättchen. Schmilzt im geschlossenen Rohr bei 97°.

**Butandinitril, Bernsteinsäuredinitril, Bernsteinsäurenitril, Äthylendicyanid**  $C_4H_4N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus Äthylenbromid mit Kaliumcyanid (SIMPSON, *A.* **118**, 374; **121**, 154; NEVOLE, TSCHERNIAK, *Bl.* [2] **30**, 101). Entsteht bei der Elektrolyse von cyansäurem Kalium (MOORE, *B.* **4**, 520). — *Darst.* Man erhitzt 300 g Äthylenbromid mit 500 g Alkohol zum Kochen und läßt eine konz. wäbr. Lösung von 200 g Kaliumcyanid zutropfen; in reinem Zustande gewinnt man das Nitril durch Destillation im Vakuum (FAUCONNIER, *Bl.* [2] **50**, 214).

Bildet eine glasige Masse von krystallinischem Gefüge (HENRY, *C. r.* **100**, 744; *C.* **1901** II, 807). Wird nach FAUCONNIER (*Bl.* [2] **50**, 214) bald in krystallinischem, bald in amorphem Zustande erhalten. Erstarrungspunkt: 53° (NE., TSCH., *Bl.* [2] **30**, 102). *F*: 54,5° (NE., TSCH., *Bl.* [2] **30**, 102), 51–52° (HE., *C. r.* **100**, 744). *Kp*: 265–267° (HE., *C. r.* **100**, 744); *Kp*<sub>60</sub>: 185° (BILTZ, *B.* **25**, 2542); *Kp*<sub>20</sub>: 158–160° (PINNER, *B.* **16**, 360). *D*<sub>15</sub><sup>20</sup>: 0,9848 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214); *D*<sub>15</sub><sup>20</sup>: 0,9686 (EIJKMAN, *R.* **12**, 274). — Leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, weniger in Schwefelkohlenstoff und Äther (NE., TSCH., *Bl.* [2] **30**, 102). Gleichgewicht im System Wasser, Alkohol und Bernsteinsäurenitril: SCHREINEMAKERS, *Ph. Ch.* **27**, 95. Veränderung der kritischen Lösungstemperatur für das System Bernsteinsäuredinitril + Wasser durch Zusatz: MIDDELBERG, *Ph. Ch.* **43**, 305; TIMMERMANS, *Ph. Ch.* **58**, 193. Ionisierungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **54**, 192; BRUNI, MANUELLI, *Z. El. ch.* **11**, 860. — *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,41432; *n*<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,41645; *n*<sub>D</sub><sup>30</sup>: 1,42543 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 214; *n*<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,40664. *n*<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,41356 (EIJKMAN, *R.* **12**, 274). — Molekulare Verbrennungswärme: 546,1 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 138). — Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 153. Dielektrizitätskonstante: SCHLUNDT, *C.* **1902** I, 3; WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 178.

Liefert mit Amylnitrit in Gegenwart von Kaliumäthylat das Kaliumsalz des Dioximino-bernsteinsäuredinitrils (WISLICHENUS, GRÜTZNER, *B.* **42**, 1938). Wird von Zinn und Salzsäure in Tetramethyldiamin übergeführt (FAIRLEY, *A. Spl.* **3**, 372; vgl. indessen LELLMANN, WÜRTNER, *A.* **228**, 229). Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium entstehen Tetramethyldiamin und Pyrrolidin (LADENBURG, *B.* **19**, 780). Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Wasser unter Druck auf 133–173° als Hauptprodukt Succinimid (BOGERT, ECCLES, *Am. Soc.* **24**, 25). Auch beim Erhitzen mit wasserhaltiger Schwefelsäure, die auf 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäuredinitril 2 Mol.-Gew. Wasser enthält, unter Druck auf 159–165° entsteht reichlich Succinimid (BOGERT, ECCLES, *Am. Soc.* **24**, 23). Zu dem gleichen Produkt führt auch das Erhitzen des Dinitrils mit organischen Säuren (MATHEWS, *Am. Soc.* **20**, 649), unter anderem auch mit Bernsteinsäure (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 17). Gibt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, sowie beim Eindampfen mit Salpetersäure oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° Bernsteinsäure (SIMPSON, *A.* **121**, 155). Bei mehrstündigem Erhitzen von Bernsteinsäuredinitril mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 110° entsteht eine Verbindung  $(C_4H_5ON_2)_x$  [farblose Krystalle; sehr wenig löslich in organischen Mitteln; in heißem Wasser unter Zersetzung löslich; zersetzt sich, ohne zu schmelzen, zwischen 210° und 220°] (DROUIN, *C. r.* **108**, 675; vgl.: PINNER, *B.* **16**, 360; HENRY, *Bull. Acad. Royale de Belgique* [3] **18**, 175). — Bernsteinsäuredinitril liefert mit Alkohol und Chlorwasserstoff salzsauren Bernsteinsäure-bis-iminoäthyläther (PINNER, *B.* **16**, 361).

Liefert mit Thioglykol und Chlorwasserstoff die Verbindung  $CH_2 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot CH_2$  (Syst. No. 2759) (AUTENRIETH, BRÜNING, *B.* **36**, 3467). Mit Thiophenol und Chlorwasserstoff

entsteht die Verbindung  $[—CH_2 \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_6H_5]_2$  (Syst. No. 524) (AU., BRÜN.). Gibt mit Paraformaldehyd in Eisessig in Gegenwart von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure Methylendi-succinimid (Syst. No. 3201) (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 1). Mit Benzaldehyd entsteht in einer 50° warmen alkoholischen Lösung auf Zusatz von Natriumäthylat  $\alpha$ -Benzal- $\beta$ -cyanpropionsäureamid (BE., *J. pr.* [2] **50**, 6). Aus Bernsteinsäuredinitril, Anisaldehyd und Natriumäthylat wird in alkoholischer Lösung [p-Methoxy-benzal]-bernsteinsäure-diamid  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  erhalten (BE., *J. pr.* [2] **50**, 9). Bei der Kondensation von Bernsteinsäuredinitril mit Oxalsäuredialkylestern durch Alkaliäthylat in Äther können die Ester  $NC \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot Alk$  oder die Ester  $Alk \cdot O \cdot C \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot Alk$  entstehen (WISLICHENUS, BERG, *B.* **41**, 3761, 3767). Der Ester  $C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  entsteht auch, wenn man 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäuredinitril und 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester mit 1 At.-Gew. Natriumdraht behandelt (MICHAEL, *Am.* **30**, 160). Bernsteinsäuredinitril liefert durch Erhitzen mit Anthranilsäure bei 150° Äthylen-bis-oxodihydrochinazolin  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO-N \\ | \\ NH-CH \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \begin{matrix} N-OC \\ | \\ CH-N \end{matrix} \cdot C_6H_4$  (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 23).

Verbindung mit Kupferchlorür  $C_4H_4N_2 + Cu_2Cl_2$ . Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol (RABAUT, *Bl.* [3] **19**, 786).

Verbindungen mit Silbernitrat  $(C_4H_4N_2)_2 + AgNO_3 + H_2O$  (MIDDELBERG, *Ph. Ch.* **43**, 306). Rhombische Nadeln (JAEGER, *Z. Kr.* **36**, 98). —  $C_4H_4N_2 + AgNO_3$  (MID., *Ph. Ch.* **43**, 305). Rhombisch bipyramidal.  $D^{26}$ : 2,27 (JAE., *Z. Kr.* **37**, 346). —  $C_4H_4N_2 + 2AgNO_3$  (MID., *Ph. Ch.* **43**, 305). Rhombisch bipyramidal.  $D^{26}$ : 3,35 (JAE., *Z. Kr.* **37**, 348). —  $C_4H_4N_2 + 4AgNO_3$  (SIMPSON, *A.* **121**, 158; MID., *Ph. Ch.* **43**, 305). Rhombisch bipyramidal.  $D^{26}$ : 3,23 (JAE., *Z. Kr.* **37**, 351).

**Butandiamidin, Bernsteinsäurediamidin, Succinamidin**  $C_4H_{10}N_4 = H \cdot : C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : NH$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei mehrtägigem Stehen von salzsaurem Bernsteinsäure-bis-iminoäthyläther mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol (PINNER, *B.* **16**, 362). — Salzsaures Salz  $C_4H_{10}N_4 + 2HCl$ . Nadeln. Löst sich leicht in Wasser unter Zerfall in  $NH_4Cl$  und salzsaures Succinimidin  $C_4H_7N_3 + HCl$ .

#### *Bernsteinsäurederivate des Hydroxylamins, Hydrazins usw.*

**Butansäure-hydroxamsäure, Bernsteinsäuremonohydroxylamid, Succinomonohydroxamsäure**  $C_4H_7O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$ . *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäureanhydrid in ein Gemisch aus etwas über 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (gelöst in Alkohol) und der entsprechenden Menge Natriumäthylat (ERRERA, *G.* **25** II, 26). Man verjagt den meisten Alkohol, löst den Rückstand in Wasser, übersättigt mit Ammoniak und fällt durch  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. konz. Bariumchloridlösung das Salz  $Ba(C_4H_6O_4N)_2$ ; dieses wird durch die theoretische Menge Schwefelsäure zerlegt. — Zähflüssig. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Unbeständig. Acetylchlorid erzeugt Acetylsuccinylhydroxylamin (Syst. No. 3201). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{N})_2$ . Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser.  $\text{FeCl}_3$  erzeugt eine violette Färbung. —  $\text{BaC}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{N} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Verbindung**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 = (\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO})_2\text{NH}$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Succinimid oder Succinamid mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin,  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Soda (und Alkohol) bei 60–70° (GARNY, *B.* 24, 3434). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 171°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol. Wird durch Wasser und Eisessig zersetzt.  $\text{FeCl}_3$  bewirkt eine dunkel kirschrote Färbung.

**Butan-bis-amidoxim, Bernsteinsäure-bis-amidoxim, Succindiamid-dioxim**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{NH}_2$  oder  $(\text{HN}):\text{C}(\text{NH}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{OH})(\text{NH})$ . *B.* Bei 3–4-stündigem Stehen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäuredinitrit mit einer konz. wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. Soda (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2958). — Monokline (Fock, *B.* 22, 2959) Prismen oder Tafeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 188° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser und Äther, schwer löslich in heißem Alkohol. Löst sich in Säuren und Alkalien (S.). —  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$ . Tafeln. Zersetzt sich bei 133° (HOLLEMAN, *R.* 13, 87).

**Diäthyläther**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{NH}_2$  oder  $(\text{HN}):\text{C}(\text{NH}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NH})$ . *B.* Aus Bernsteinsäure-bis-amidoxim, Äthyljodid und Natriumäthylat in siedender alkoholischer Lösung (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2962). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 119°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Amylalkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin. Unlöslich in Alkalien; löslich in Säuren.

**Diacetylderivat**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{NH}_2$  oder  $\text{HN}:\text{C}(\text{NH}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{NH}$ . *B.* Aus Bernsteinsäure-bis-amidoxim und Essigsäureanhydrid (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2961). — Monokline (Fock, *B.* 22, 2962) Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 167–168°. Unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. Unlöslich in Alkalien. Verbindet sich mit Säuren.

**Bernsteinsäuredihydrazid, Succinhydrazid**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Beim Kochen von Bernsteinsäurediäthylester mit Hydrazinhydrat in absolut-alkoholischer Lösung (BÜLOW, WEIDLICH, *B.* 39, 3376). — Blätter (aus Alkohol). *F.*: 167° (CURTIUS, SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] 51, 190). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther (C., SCH., SCHW.). — Liefert mit Natriumnitrit und Eisessig eine Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$  (?) (C., SCHÖ., SCHW.). Beim Erhitzen mit

Diacetbernsteinsäureester entsteht die Verbindung  $\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \right] \text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2$ . (Syst. No. 3276) (B., W.). —  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 + 2\text{HCl}$ . Krystalle. *F.*: 203° (Zers.) (C., SCHÖ., SCHW., *J. pr.* [2] 51, 190).

**Diacetylderivat**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus Succindihydrazid und Acetanhydrid (BÜLOW, WEIDLICH, *B.* 39, 3376). — *F.*: 233°. Leicht löslich in Wasser; löslich in Alkohol und Eisessig; sehr wenig löslich in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin.

**Verbindung**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_6 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$  (?). *B.* Aus Succinylglycinester und Hydrazinhydrat (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 445). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

**Verbindung**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (?). *B.* und *Darst.* Aus dem sauren Ammoniumsalz, das durch Erhitzen von bernsteinsäurem Hydroxylamin erhalten wird, durch Einleiten von  $\text{HCl}$  in die absolut ätherische Lösung (TANATAR, *Ж.* 29, 323; *C.* 1897 II, 339, 659). — Feine Nadeln. *F.*: 82–83°. — Wird beim Erhitzen mit Säuren und Alkalien in Bernsteinsäure und Hydroxylamin zersetzt. Reduziert ammoniakalische Silberlösung, beim Erwärmen auch FEHLINGSche Lösung. — Saures Ammoniumsalz  $\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$ . Prismen. *F.*: 171° (Zers.). Gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine intensiv rote Färbung. — Silbersalz. Leicht löslich in Wasser. Schwärzt sich beim Stehen. —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln und Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in  $\text{AgNO}_3$ -Lösung. Verliert das Krystallwasser bei 80–90°; entzündet sich bei höherem Erhitzen. —  $\text{CaC}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$ . Weißes Pulver. — Neutrales Bariumsalz  $\text{BaC}_8\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$ . *B.* Aus der freien Säure mit  $\text{BaCO}_3$ . In Wasser leicht lösliches, weißes, amorphes Pulver. — Bariumsalz mit 48,58–49,20% Barium und 5,81% Stickstoff. *B.* Beim Erhitzen des sauren Ammoniumsalzes mit einer konz. Lösung von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Große Krystalle.

**Bernsteinsäurediazid, Succinazid**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4 = \text{N}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen (unter Kühlung) von 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit in die mit 1 Mol.-

Gew. Äther überschichtete, konz. wäbr. Lösung von salzsaurem Succinhydrazid (CURTIUS, *J. pr.* [2] 52, 221). — Prismen (aus Äther). Explodiert beim Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd, Stickstoff und Äthylenharnstoff (?). Beim Kochen mit Alkohol entsteht Äthylendiurethan.

#### Substitutionsprodukte der Bernsteinsäure.

Aktive Monohalogenbernsteinsäuren geben durch Umsetzung mit Wasser, Silberoxyd oder Silbersalzen,  $Tl(OH)$ ,  $HgO$ ,  $Hg_2O$  oder  $PdO$  Äpfelsäure gleicher Drehungsrichtung, dagegen mit wäbr. oder alkoholischer Kalilauge oder anderen Alkalien, Barytwasser,  $CuO$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Sn(OH)_2$  Äpfelsäure entgegengesetzter Drehungsrichtung (vgl. WALDEN, *B.* 29, 133; 30, 3146; 32, 1833; *JK.* 30, 656; *C.* 1899 I, 91).

Chlorbutandisäuren,  $\alpha$ -Chlor-äthan- $\alpha,\beta$ -dicarbonensäuren, Chlorbernsteinsäuren  $C_4H_5O_4Cl = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ .

a) **Rechtsdrehende Chlorbernsteinsäure, d-Chlorbernsteinsäure**  $C_4H_5O_4Cl = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von 1 Tl. l-Äpfelsäure in Gegenwart von Chloroform mit 5 Tln. Phosphorpentachlorid (WALDEN, *B.* 26, 215). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Krystallographisches: *W.*, *B.* 29, 1699. *D.*: 1,687 (*W.*, *B.* 29, 1699). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 176° unter Zersetzung (*W.*, *B.* 26, 215). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton (*W.*, *B.* 26, 215). 4,5 ccm der Lösung in Wasser enthalten 1 g (*W.*, *B.* 29, 1699). Für die Lösung in Wasser ist  $[\alpha]_D = +20,27^\circ$  bei  $c = 6,66$  (*W.*, *Ph. Ch.* 17, 253). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,94 \times 10^{-3}$  (*W.*, *B.* 29, 1699).

Dimethylester  $C_6H_{11}O_4Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Säurechlorid und Methylalkohol (WALDEN, *JK.* 30, 507; *C.* 1898 II, 917). Aus der Säure, Methylalkohol und  $HCl$  (*W.*, *JK.* 30, 507; *C.* 1898 II, 917). Aus l-Äpfelsäuredimethylester und Phosphorpentachlorid in Chloroformlösung (*W.*, *JK.* 30, 507; *C.* 1898 II, 917). — *Darst.* Man trägt allmählich 75 g  $PCl_5$  in die Lösung von 52 g l-Äpfelsäuredimethylester in 230 g Chloroform ein und erwärmt schließlich  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 65° (*W.*, *B.* 28, 1290). —  $Kp_{10-12}$ : 110–112°.  $D_4^{20}$ : 1,2513.  $[\alpha]_D^{20}$ : +41,96°.  $[\alpha]_D^{100}$  ist bedeutend niedriger als 41,96° (*W.*, *JK.* 30, 507; *C.* 1898 II, 917). Rotation und Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: *W.*, *Ph. Ch.* 55, 40.

Diäthylester  $C_8H_{13}O_4Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Sättigen von 70 g der Säure und 100 g absolutem Alkohol mit  $HCl$  (WALDEN, *JK.* 30, 508; *C.* 1898 II, 917). —  $Kp_{18}$ : 131° (korr.).  $[\alpha]_D$ : +27,5°.  $n_D^{20}$ : 1,4372.

Dipropylester  $C_{10}H_{17}O_4Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus l-Äpfelsäuredipropylester und  $PCl_5$  in Chloroform-Lösung (WALDEN, *JK.* 30, 509; *C.* 1898 II, 917). —  $Kp_{20}$ : 148°.  $D_4^{20}$ : 1,0925.  $n_D^{20}$ : 1,4412.  $[\alpha]_D$ : +25,63°.

Diisobutylester  $C_{12}H_{21}O_4Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus l-Äpfelsäurediisobutylester und  $PCl_5$  in Chloroformlösung (WALDEN, *JK.* 30, 509; *C.* 1898 II, 917). —  $Kp_{17}$ : 162–164°.  $D_4^{20}$ : 1,0524.  $n_D^{20}$ : 1,4403.  $[\alpha]_D$ : +21,57° (*W.*, *JK.* 30, 509; *C.* 1898 II, 917). Rotation und Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: *W.*, *Ph. Ch.* 55, 40.

Di-akt.-amylester (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{14}H_{25}O_4Cl = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{22}$ : 187°.  $D_4^{20}$ : 1,0305.  $n_D^{20}$ : 1,4436.  $[\alpha]_D$ : +25,15° (WALDEN, *JK.* 30, 510; *C.* 1898 II, 917).

Ester des inaktiven Methyläthylcarbinocarbinols  $C_{14}H_{25}O_4Cl = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{25}$ : 190°;  $[\alpha]_D$ : +21,56° (*W.*, *JK.* 30, 509; *C.* 1898 II, 917).

Dichlorid  $C_4H_4O_4Cl_2 = ClOC \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot COCl$ .  $Kp_{11}$ : 91–93°.  $[\alpha]_D$ : +29,53° (WALDEN, *JK.* 30, 506).

b) **Links-drehende Chlorbernsteinsäure, l-Chlorbernsteinsäure**  $C_4H_5O_4Cl = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben Fumarsäure durch Einleiten von Nitrosylchlorid in eine kalte Lösung von 1 Tl. l-Asparagin in 3 Tle. konz. Salzsäure und darauffolgendes Kochen (TILDEN, FORSTER, *Soc.* 67, 492; TILDEN, MARSHALL, *Soc.* 67, 494). — *Darst.* Man leitet 4 Stunden lang unter Kühlung Chlor und NO in die in der Kälte mit Chlor gesättigte Lösung von 36 g Asparaginsäure in 35 ccm konz. Salzsäure + 35 ccm Wasser ein und extrahiert das Produkt mit absolutem Äther (WALDEN, *B.* 29, 134). — Kurze Prismen. *F.*: 176°. *D.*: 1,687. 4,6 ccm der Lösung enthalten 1 g (*W.*, *B.* 29, 1699). Für die Lösung in Wasser von 9,3 g zu 100 ccm bei 19° ist  $[\alpha]_D = -19,67^\circ$  (*T.*, *M.*, *Soc.* 67, 496). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,94 \times 10^{-3}$  (*W.*, *B.* 29, 1699). — Betreffe Überführung in aktive Äpfelsäure s. oben. —  $Ag_2C_4H_5O_4Cl$ . Niederschlag (*T.*, *M.*, *Soc.* 67, 496).

**Dimethylester**  $C_4H_5O_4Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus den Komponenten durch HCl (WALDEN, *Jk.* 30, 512; *C.* 1898 II, 917). —  $Kp_{10-12}$ : 110–112°;  $D_4^{20}$ : 1,2501;  $[a]_D$ : –42,32° (W.).  $[a]_D$  bei verschiedenen Temperaturen: GUYE, ASTON, *C. r.* 124, 196.

*c) dl-Chlorbernsteinsäure*  $C_4H_5O_4Cl = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von Fumarsäure (ANSCHÜTZ, BENNERT, *B.* 15, 642) oder Maleinsäureanhydrid (PERKIN, *B.* 15, 1074) mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig auf 100°. — Krystalle (aus Eisessig oder Wasser). *F.*: 151,5–152° (A., B.); 153–154° (W.). *D.*: 1,679 (W.). Leicht löslich in Wasser und heißem Eisessig, sehr schwer in Chloroform (A., B.). 2,3 ccm der Lösung in Wasser enthalten bei 20° 1 g (WALDEN, *B.* 20, 1699). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  bei 25°:  $2,84 \times 10^{-3}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 478). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe  $k_2$  bei 25°:  $3,6 \times 10^{-5}$  (WEGSCHEIDER, *M.* 23, 629).

**Dimethylester**  $C_4H_5O_4Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dl-Chlorbernsteinsäure und Methylalkohol mittels Chlorwasserstoffs (ANSCHÜTZ, BENNERT, *A.* 254, 156; WALDEN, *Jk.* 30, 512; *C.* 1898 II, 917). Durch Mischen gleicher Teile des Rechts- und Links-isomeren (W.). — Flüssig.  $Kp_{14}$ : 106,5°.  $D_4^{20}$ : 1,2538 (A., B.).  $D_4^{20}$ : 1,2506 (W.).

**Diäthylester**  $C_6H_{13}O_4Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{15}$ : 122°.  $D_4^{20}$ : 1,1456 (EMERY, *B.* 23, 3757).

**Di-akt.-amylester** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{14}H_{25}O_4Cl = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{22}$ : 187–188° (korr.);  $D_4^{20}$ : 1,0314;  $n_D^{20}$ : 1,4430;  $[a]_D$ : +3,75° (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 576; *Jk.* 30, 511; *C.* 1898 II, 917).

**2,3-Dichlor-butandisäuren,  $\alpha,\beta$ -Dichlor-äthan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäuren,  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-bernsteinsäuren**  $C_4H_4O_4Cl_2 = HO_2C \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$ .

*a) Hochschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-bernsteinsäure*, gewöhnlich kurzweg Dichlorbernsteinsäure genannt,  $C_4H_4O_4Cl_2 = HO_2C \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Schütteln des Dichlorids (s. u.) mit kaltem Wasser (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 394). — *Darst.* Man leitet unter Kühlung (mit fester Kohlensäure und Äther) überschüssiges Chlor in ein Gemisch aus 10 g Fumarsäure und 5 g Eis ein und stellt dann das nun zugeschmolzene Rohr auf 3–4 Tage unter Umschütteln an die Sonne (KIRCHHOFF, *A.* 280, 211). — Sechsseitige glänzende Prismen. *F.*: 215° (Zers.) (M., T.; K.). Schwer löslich in Benzol und Ligroin, leicht in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform (K.). Über die Leitfähigkeit vgl. MICHAEL, BUNGE, *B.* 41, 2912. — Kalilauge erzeugt in der Kälte Chlorfumarsäure (M., T., *J. pr.* [2] 46, 335). Zerfällt beim Kochen mit Natriumacetat und etwas Essigsäure in HCl und Chlormaleinsäure (VAN DER RIET, *A.* 280, 229). Bei  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen der wäbr. Lösung des Natriumsalzes entsteht Chlormaleinsäure (M., T., *J. pr.* [2] 52, 333). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° entsteht Chlormaleinsäureanhydrid (M., T., *J. pr.* [2] 52, 331). Beim Kochen des Silbersalzes mit Wasser werden Traubensäure und Mesoweinsäure gebildet (M., T., *J. pr.* [2] 52, 335). —  $CuC_4H_2O_4Cl_2 + 3H_2O$ . Mikroskopische Nadeln (K.). —  $Ag_2C_4H_2O_4Cl_2$ . Amorpher Niederschlag (K., *A.* 280, 213). —  $CaC_4H_2O_4Cl_2 + 2H_2O$ . Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.). —  $SrC_4H_2O_4Cl_2 + H_2O$ . Nadeln (K.). —  $BaC_4H_2O_4Cl_2$ . Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (K.). —  $ZnC_4H_2O_4Cl_2 + 3H_2O$ . Tafeln (K.). —  $CdC_4H_2O_4Cl_2 + 3H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (K., *A.* 280, 214).

**Dimethylester**  $C_6H_8O_4Cl_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Dichlorbernsteinsäure und Methylalkohol mittels HCl (KIRCHHOFF, *A.* 280, 215). — Prismen. *F.*: 31,5–32°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol und Äther.

**Diäthylester**  $C_8H_{12}O_4Cl_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Dichlorbernsteinsäure und Alkohol mittels HCl (KIRCHHOFF, *A.* 280, 214). Bei Einw. von ClOH auf Äthylfumarat (HENRY, *C.* 1898 II, 663). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol + Wasser). *F.*: 57° (H.), 61,75–62° (K.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (K.). Flüchtig mit Wasserdampf (K.).

**Dichlorid**  $C_4H_2O_4Cl_2 = ClOC \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot COCl$ . *B.* Man läßt Fumarsäurechlorid unter Kühlung mit einer 10%igen Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff im Sonnenlicht stehen (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 394). — Öl.  $Kp_{45}$ : 105–106°;  $Kp_{22}$ : 85–86°.

*b) Niederschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-bernsteinsäure*, Allodichlorbernsteinsäure, Isodichlorbernsteinsäure  $C_4H_4O_4Cl_2 = HO_2C \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Das Anhydrid entsteht bei der Einw. der berechneten Menge Chlor in Tetrachlorkohlenstoff auf Maleinsäureanhydrid unter Kühlung; man behandelt das Anhydrid mit Wasser unter Kühlung (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 393). — Große Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 175° unter Zersetzung (M., T.; M., BUNGE, *B.* 41, 2912). Zersetzt sich bei 170° (VAN DER RIET, *A.* 280, 219). Leicht löslich in Äther, äußerst leicht in Wasser, schwerer in Alkohol

(M., T.). Über die Leitfähigkeit vgl. M., B., B. 41, 2912. — Beim Kochen mit Wasser entsteht Chlorfumarsäure (M., T.). —  $(NH_4)_2C_4H_2O_4Cl_2 + 2H_2O$ . Prismen. Zersetzt sich oberhalb  $100^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser (v. d. R., A. 280, 220). —  $CuC_4H_2O_4Cl_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Wetzsteinartige blaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser (v. d. R., A. 280, 221). —  $CaC_4H_2O_4Cl_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Tafeln und Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Äußerst leicht löslich in Wasser (v. d. R.). —  $SrC_4H_2O_4Cl_2 + 7H_2O$ . Tafeln. Löslich in ca. 15 Tln. Wasser (v. d. R.). —  $BaC_4H_2O_4Cl_2 + 7H_2O$ . Prismen. Äußerst leicht löslich in Wasser. Alkohol fällt aus der wäßr. Lösung das Salz  $BaC_4H_2O_4Cl_2 + H_2O$  (v. d. R.). —  $PbC_4H_2O_4Cl_2 + 3H_2O$ . Tafeln und Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (v. d. R.).

**Diäthylester**  $C_6H_{10}O_4Cl_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Unbeständiges Öl (VAN DER RIET, A. 280, 221).

**Trichlorbutandisäure,  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trichlor-äthan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, Trichlorbernsteinsäure**  $C_4H_3O_4Cl_3 = HO_2C \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei mehrstündigem Stehen von 20 g Chlormaleinsäure mit 10 ccm Wasser und 30 g flüssigem Chlor im geschlossenen Rohr unter Eiskühlung am Sonnenlicht (VAN DER RIET, A. 280, 230). — Krystallinisch. Äußerst leicht löslich in Wasser. — Die Salze sind außer dem Blei- und dem Silbersalz äüßerst leicht löslich in Wasser.

**Tetrachlorbernsteinsäure-bis-[pentachloräthyl]-ester, Perchlorbernsteinsäure-diäthylester**  $C_6O_4Cl_{14} = CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot O_2C \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$ . B. Beim Chlorieren von Bernsteinsäurediäthylester an der Sonne (CAHOUS, A. 47, 294). — Kleine Nadeln. F:  $116-120^\circ$ . Nicht flüchtig. Zerfällt beim Lösen in warmem Alkohol unter Bildung eines Estergemisches, aus dem durch Verseifung Chlorsuccinsäure  $C_6H_4O_4Cl_6$  (Krystalle. F:  $60^\circ$ ) erhalten wird (MALAGUTI, A. ch. [3] 16, 67). In ähnlicher Weise wirkt konz. Kalilauge ein. Leitet man Ammoniakgas über Perchlorbernsteinsäureester, so entstehen Trichloracetamid, Salmiak und ein Ammoniumsalz einer bei  $200^\circ$  schmelzenden sauren Substanz, welche MALAGUTI (A. ch. [3] 16, 75) Chlorazosuccinsäure nennt und  $C_6H_4O_4N_2Cl_6$  formuliert, während sie von LAURENT für Tetrachlor-succinimid gehalten wird [vgl. FEHLINGS Handwörterbuch d. Chem., Bd. II, 21 [Braunschweig 1875]].

**Brombutandisäuren,  $\alpha$ -Brom-äthan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäuren, Brombernsteinsäuren**  $C_4H_5O_4Br = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ .

a) **Rechtsdrehende Brombernsteinsäure, d-Brombernsteinsäure**  $C_4H_5O_4Br = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ .

**Dimethylester**  $C_6H_9O_4Br = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Man trägt allmählich 115 g Phosphorpentabromid in die Lösung von 40 g l-Äpfelsäuredimethylester in 200 g Chloroform ein und erwärmt noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $68^\circ$  (WALDEN, B. 28, 1291). —  $K_{ps}$ :  $129^\circ$  (korr.) (W., B. 28, 1291).  $D_4^{20}$ : 1,5056 (W., Ph. Ch. 17, 260).  $n_D^{20}$ : 1,4618 (W., Ph. Ch. 17, 260).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+63,42^\circ$  (W., B. 28, 2771 Anm. 1);  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+65,5^\circ$  (W., B. 38, 400). Zeigt Autoracemisierung.  $[\alpha]_D$  sank in 4 Jahren von  $+50,83^\circ$  auf  $+36,6^\circ$  (W., B. 31, 1417). Die spezifische Drehung in verschiedenen Lösungsmitteln beträgt bei  $20^\circ$  für  $c = 5$ : in Schwefelkohlenstoff  $+77,7^\circ$ , in Benzol  $+64,7^\circ$ , in Essigester  $+63,62^\circ$ , in Aceton  $+55,49^\circ$ , in Methylalkohol  $+52,16^\circ$ , in Ameisensäure  $+47,6^\circ$  (W., B. 38, 372, 400). Rotation und Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen: W., Ph. Ch. 55, 41.

**Diäthylester**  $C_6H_{11}O_4Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 78 g Phosphorpentabromid und 32 g l-Äpfelsäurediäthylester in 85 g Chloroform (WALDEN, B. 28, 1291). Man versetzt die stark gekühlte Lösung von l-Asparaginsäurediäthylester in 20%iger Bromwasserstoffsäure mit Brom und leitet in die Flüssigkeit, die ein Perbromid des Asparaginsäurediäthylesterhydrobromids enthält, Stickoxyd ein (E. FISCHER, RASKE, B. 40, 1054). — Flüssig.  $K_{ps-30}$ :  $143^\circ$  (korr.) (W., B. 28, 1291);  $K_{ps-30,5}$ :  $105-106^\circ$  (E. F., R., B. 40, 1055).  $D_4^{20}$ : 1,355 (W., Ph. Ch. 17, 257).  $n_D^{20}$ : 1,455 (W., Ph. Ch. 17, 257).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+40,96^\circ$  (W., B. 28, 1291; Ph. Ch. 17, 257).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+44,8^\circ$  (W., B. 38, 400). Zeigt Autoracemisierung.  $[\alpha]_D$  sank in 4 Jahren von  $+40,96^\circ$  auf  $+9,0^\circ$  (W., B. 31, 1418). Die spezifische Drehung in verschiedenen Lösungsmitteln beträgt bei  $18^\circ$  für  $c = 8$  in Schwefelkohlenstoff  $+56,9^\circ$ , in Benzol  $+45^\circ$ , in Chloroform  $+43,4^\circ$ , in Essigester  $+38,1^\circ$ , in Alkohol  $+36,3^\circ$ , in Ameisensäure  $+25^\circ$  (W., B. 38, 400).

**Dipropylester**  $C_{10}H_{17}O_4Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $K_{ps}$ :  $153-154^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 1,3010;  $n_D^{20}$ : 1,4592 (WALDEN, ZK. 30, 514).

**Diisopropylester**  $C_{10}H_{17}O_4Br = (CH_3)_2CH \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Zeigt Autoracemisierung.  $\alpha_D$  für  $l = 100$  mm sank in 4 Jahren von  $+1,2^\circ$  auf 0 (WALDEN, B. 31, 1418).

**Diisobutylester**  $C_{12}H_{21}O_4Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{10}$ :  $168^\circ$  (starke Zersetzung);  $D_4^{20}$ : 1,2394;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+23,56^\circ$  (WALDEN, *ZE.* 30, 514; C. 1898 II, 917).

b) **Links-drehende Brombernsteinsäure, l-Brombernsteinsäure**  $C_4H_5O_4Br = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben inaktiver Brombernsteinsäure beim Behandeln von links-drehender 2-Brom-butanamid-(4)-säure-(1) mit NOBr (WALDEN, *B.* 28, 2770). — **Darst.** Man versetzt die Lösung von 30 g l-Asparaginsäure in 20 g konz. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser mit der konz. Lösung von 35 g Bromkalium, fügt nach 2 Stunden 15 g Brom hinzu und leitet 4 Stunden lang unter Kühlung Stickoxyd ein (W., *B.* 29, 134). — **Lange Prismen** (aus Wasser).  $F$ :  $172^\circ$  (Zers.).  $D$ : 2,093. 6,3 ccm der Lösung in Wasser enthalten 1 g (W., *B.* 29, 1699). Ist in Wasser schwerer löslich als die dl-Brombernsteinsäure (W., *B.* 28, 2771).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-72,6^\circ$  bis  $-72,7^\circ$  (in Essigsäureäthylester,  $c = 5,33$  bis  $6,66$ ),  $-67,92^\circ$  (in absolutem Äther,  $c = 5,33$ ) (W., *B.* 28, 2770). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $2,68 \times 10^{-3}$  (W., *B.* 29, 1699). — **Betreffs Überführung in aktive Äpfelsäure** s. S. 618. Bei der Einw. von Ammoniak in Wasser oder Methylalkohol bei  $40^\circ$  entsteht rechts-drehende Malamidsäure  $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (LUTZ, *C.* 1900 II, 1010; *B.* 35, 2461; vgl. WALDEN, LUTZ, *B.* 30, 2795). Daneben wird wenn man die Säure in wäßr. 25%iges Ammoniak, das auf  $-40^\circ$  bis  $-50^\circ$  abgekühlt ist, einträgt und das Gemisch zunächst bei dieser Temperatur, dann einen Tag bei  $+3^\circ$  bis  $+5^\circ$  und schließlich noch einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, in geringer Menge d-Asparaginsäure erhalten (E. FISCHER, RASKE, *B.* 40, 1053; LUTZ, *B.* 41, 841). Bei der Einwirkung von Hydrazin entsteht eine Verbindung  $C_4H_{12}O_4N_2$  [leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+34,83^\circ$  (in Wasser;  $c = 5$ )], welche bei der Verseifung d-Äpfelsäure ergibt (LUTZ, *C.* 1900 II, 1012). Gibt mit Dibenzylamin in Alkohol aktive Dibenzylasparaginsäure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2] \cdot CO_2H$  und aktive Dibenzylmalamidsäure  $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$  (LUTZ, *B.* 41, 842).

**Dimethylester**  $C_4H_7O_4Br = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .  $Kp_{12}$ :  $130^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-46^\circ$  (WALDEN, *B.* 28, 2771).

**Monoamid, 2-Brom-butanamid-(4)-säure-(1), Bromsuccinamidsäure**  $C_4H_5O_4NBr = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Man versetzt die Lösung von 45 g l-Asparagin in 60 ccm Schwefelsäure (1:4) mit 40 g Bromkalium, gelöst in 50 ccm Wasser und 40 g Brom und leitet 2 Stunden lang Stickoxyd ein (WALDEN, *B.* 28, 2769). — **Große Krystalle** (aus Wasser).  $F$ :  $146^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absolutem Alkohol und Essigester.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-67,12^\circ$  (in absolutem Alkohol;  $c = 6,66$ ),  $-67,57^\circ$  (in Essigester;  $c = 6,66$ ),  $-44,3^\circ$  (in 20%iger wäßr. Schwefelsäure;  $c = 3,0$ ) (W.). Liefert mit NOBr inaktive und links-drehende Brombernsteinsäure (W.). Mit alkoholischem Ammoniak entsteht fumaramidsaures Ammon, bei höherer Temperatur Dioxopiperazindisäureamid (Syst. No. 3699) (PIUTTI, *B.* 29, 2069; vgl. E. FISCHER, KÖNIGS, *B.* 37, 4586).

c) **dl-Brombernsteinsäure**  $C_4H_5O_4Br = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser bei  $180^\circ$  (KEKULÉ, *A.* 117, 125). Aus l-Äpfelsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure bei  $100^\circ$  (KEKULÉ, *A.* 130, 21). In kleiner Menge auch aus Weinsäure oder Traubensäure und rauchender Bromwasserstoffsäure bei  $100^\circ$  bis  $120^\circ$  (KEKULÉ, *A.* 130, 30). Aus Fumarsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure bei  $100^\circ$  (FITTIG, *A.* 188, 88). — **Darst.** Das Bromid entsteht, wenn man 3 Mol.-Gew. trockne Bernsteinsäure mit etwas mehr als 2 At.-Gew. gewaschenem und getrocknetem rotem Phosphor mischt, allmählich etwas mehr als 16 At.-Gew. völlig trocknen Broms hinzutropfen läßt und dann bis zum Verschwinden des Broms auf dem Wasserbade erwärmt (VOLHARD, *A.* 242, 145; vgl. HELL, *B.* 14, 892). Das Bromid entsteht, wenn man 100 Tle. Bernsteinsäure mit 180 Tln. Phosphortribromid übergießt, nicht allzu rasch 260 Tle. Brom einträgt, über Nacht stehen läßt und dann auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Broms erwärmt (VOLHARD, *A.* 242, 148). Das Bromid entsteht, wenn man 300 Tle. Bernsteinsäureanhydrid mit 36 Tln. amorphen Phosphors zerreibt, zu dem Gemisch 1100 Tle. Brom anfangs langsam, später schnell fließen läßt und dann auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Broms digeriert (V., *A.* 242, 151). Das erhaltene Bromid tröpfelt man in siedendes Wasser; die wäßr. Lösung wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand abgepreßt, in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet (V., *A.* 242, 154). — **Kleine Krystalle**.  $D$ : 2,073 (WALDEN, *B.* 29, 1699).  $F$ :  $159^\circ$  (V., *A.* 242, 155),  $160-161^\circ$  (WA., *B.* 29, 1699). Löst sich bei  $15,5^\circ$  in 5,2 Tln. Wasser (KEKULÉ, *A.* 130, 22). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  bei  $25^\circ$ :  $2,78 \times 10^{-3}$  (WA., *PA. CH.* 8, 479),  $2,68 \times 10^{-3}$  (WA., *B.* 29, 1699). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe  $k_2$  bei  $25^\circ$ :  $3,9 \times 10^{-5}$  (WEGSCHEIDER, *M.* 23, 635; CHANDLER, *Am. Soc.* 30, 713). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Fumarsäure über (KEKULÉ, *A.*

130, 22; VOLHARD, A. 242, 158). Bei der Zersetzung der Brombernsteinsäure durch Wasser entstehen Äpfelsäure und Fumarsäure; die Bildung der Fumarsäure wird begünstigt durch Erhöhung der Konzentration und der Temperatur. Bei der Zersetzung der brombernsteinsäuren Salze durch Wasser entsteht nur Äpfelsäure (W. J. MÜLLER, SÜCKERT, B. 37, 2598; vgl. W. J. M., Ph. Ch. 41, 483). Maleinsäure tritt bei der Zersetzung nicht auf (LOSSEN, MENDTHAL, A. 348, 262). Über die Geschwindigkeit der Zersetzung der Brombernsteinsäure durch Wasser und durch Alkalien vgl.: W. J. MÜLLER, Ph. Ch. 41, 483; LOSSEN, MENDTHAL, A. 348, 261. Brombernsteinsäure geht bei der Einw. von Pyridin, Chinolin und Chinaldin in alkoholischer Lösung, von Pyridin auch in wäBr. Lösung in Fumarsäure über. Liefert bei der Einw. von Chinolin in wäBr. Lösung das Monochinolinsalz der Äpfelsäure, während bei der Einw. von Chinaldin das Dichinaldinsalz der Brombernsteinsäure entsteht (DUBREUIL, C. r. 137, 1064; Bl. [3] 31, 908).

**Dimethylester**  $C_6H_8O_4Br = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Methylalkohol und dem rohen Brombernsteinsäuredibromid (VOLHARD, A. 242, 157) oder dem Brombernsteinsäuredichlorid (H. MEYER, M. 22, 424). Aus Brombernsteinsäure und Methylalkohol mittels HCl (ANSCHÜTZ, BENNERT, A. 254, 161). — Flüssig.  $Kp_{30}$ : 132–136° (V.);  $Kp_{10}$ : 110°;  $D_{15}^{20}$ : 1,5094 (A., B.). — Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in HBr und Fumarsäuredimethylester (A., B.). Wird durch Alkalien bezw. Alkalicarbonat leicht in Fumarsäuredimethylester übergeführt (H. M., M. 22, 424). Der gleiche Ester entsteht beim Erwärmen mit Kaliumacetat oder Kaliumcyanid (V., A. 242, 160). — Wirkt auf die Haut reizend (V., A. 242, 157).

**Monoäthylester**  $C_8H_{10}O_4Br = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem rohen Brombernsteinsäuredibromid durch Zutropfen von absolutem Alkohol (VOLHARD, A. 242, 156). — Flüssig. Löslich in Soda.

**Diäthylester**  $C_8H_{12}O_4Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man läßt ein Gemisch von rohem Brombernsteinsäuredibromid und absolutem Alkohol in einen Kolben einfließen, der auf dem Wasserbade erhitzt wird (VOLHARD, A. 242, 157). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 225–226° (ORLOWSKY, Jk. 9, 278). Siedet bei 150–160° unter 50 mm (VOLHARD). — Liefert mit konz. wäBr. Ammoniak oder mit 12%igem alkoholischem Ammoniak in der Kälte Fumarsäurediamid (KÖRNER, MENOZZI, G. 17, 172). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 105–110° im geschlossenen Rohr entsteht Dioxopiperazindisäurediamid (Syst. No. 3699) (KÖRNER, MENOZZI, G. 17, 173; vgl. E. FISCHER, KÖNIGS, B. 37, 4586). Verliert in Berührung mit überschüssigem Pyridin, Chinolin oder Chinaldin Bromwasserstoff unter Bildung von Fumarsäurediäthylester (DUBREUIL, C. r. 139, 870).

**Dichlorid**  $C_4H_4O_4Cl_2Br = ClOC \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot COCl$ . B. Durch Kochen von Brombernsteinsäure mit Thionylchlorid (H. MEYER, M. 22, 423). — Sirupöse Flüssigkeit. Bleibt bis –18° flüssig. — Zersetzt sich beim Destillieren. Wird durch Wasser sehr langsam, durch Kalilauge in der Wärme rasch angegriffen.

**3-Chlor-2-brom-butandisäuren,  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -brom-äthan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäuren,  $\alpha$ -Chlor- $\alpha'$ -brom-bernsteinsäuren**  $C_4H_4O_4ClBr = HO_2C \cdot CHCl \cdot CHBr \cdot CO_2H$ .

a) **Niedrigschmelzende Chlorbrombernsteinsäure**, „maleinoide Chlorbrombernsteinsäure“  $C_4H_4O_4ClBr = HO_2C \cdot CHCl \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einw. von Wasser auf das Anhydrid, das man aus Maleinsäureanhydrid und Chlorbrom in Chloroform im Sonnenlicht erhält (WALDEN, B. 30, 2887). Durch Sättigung der Lösung von Brommaleinsäurealdoxim in Eisessig und Essigsäureanhydrid mit Chlorwasserstoff (HILL, ALLEN, Am. 19, 659). — Durchsichtige, rechtwinkelig abgestumpfte Prismen, die sich von 170° ab ohne zu schmelzen zersetzen (H., A.). Tafeln (aus Wasser); F: 165° (W.). Löslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen Solvenzien (W.). — Wird durch Destillation über Phosphorpentoxyd in Chlormaleinsäureanhydrid, durch dauerndes Kochen mit Wasser in Chlorfumarsäure, durch rauchende Salzsäure in hochschmelzende Chlorbrombernsteinsäure verwandelt (W.).

**Diäthylester**  $C_8H_{12}O_4ClBr = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHCl \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus niedrigschmelzender Chlorbrombernsteinsäure, Alkohol und Schwefelsäure (WALDEN, B. 30, 2888). — Ölige Flüssigkeit.

b) **Hochschmelzende Chlorbrombernsteinsäure**, „fumaroide Chlorbrombernsteinsäure“  $C_4H_4O_4ClBr = HO_2C \cdot CHCl \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . Darst. Man erwärmt 10 g Chlorfumarsäure mit 36 g Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung (spez. Gew.: 1,3) auf 125° bis zur Lösung und dann noch 2 Stunden auf 135–140° (WALDEN, B. 30, 2884). — Krystalle (aus verdünnter Salzsäure). F: 235–237°. — Wird durch Destillation über Phosphorpentoxyd in Chlormaleinsäure, durch Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge in Traubensäure und Mesowensäure verwandelt.

**Diäthylester**  $C_6H_{12}O_4ClBr = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHCl \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Säure, Alkohol und konz. Schwefelsäure (WALDEN, *B.* 30, 2885). Aus Chlorfumarsäureester und Bromwasserstoff in Eisessiglösung (W.). -- Nadelchen (aus Ligroin). *F.*: 59–60°.

**2,3-Dibrom-butandisäuren,  $\alpha,\beta$ -Dibrom-äthan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäuren,  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäuren**  $C_4H_4O_4Br_2 = HO_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ .

a) **Hochschmelzende Dibrombernsteinsäure**, kurzweg **Dibrombernsteinsäure** genannt,  $C_4H_4O_4Br_2 = HO_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr auf ca. 180° (KEKULÉ, *A.* 117, 123; *A. Spl.* 1, 352; BOURGOIN, *Bl.* [2] 19, 148). Bei 10-stündigem Erhitzen von 1 Tl. Isodibrombernsteinsäure (s. S. 625) mit 4 Tln. konz. Bromwasserstoffsäure auf 100° (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 324). Aus Fumarsäure, Brom und Wasser bei 100° (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 131; BAEYER, *B.* 18, 676). Aus Fumarsäure, Brom und wenig Wasser im Sonnenlicht (KIRCHHOFF, *A.* 280, 209). — *Darst.* Man verreibt 400 g getrocknete und gepulverte Bernsteinsäure mit 1,6–2 g amorphem Phosphor, erhitzt je 10 g dieser Mischung mit 9,4 ccm trockenem Brom im geschlossenen Rohr rasch auf 140°, läßt, sobald dies erfolgt ist, auf 130° abkühlen und hält dann eine Stunde auf dieser Temperatur. Man öffnet nach dem Erkalten die Röhren, schmilzt sie nach dem Entweichen des Bromwasserstoffes wieder zu und erhitzt sie nochmals 2 Stunden wie vorher angegeben. Der erkaltete Röhreninhalt wird zur Zersetzung des Säurebromids mit lauwarmem Wasser angerieben; die ungelöst bleibende Dibrombernsteinsäure krystallisiert man aus heißem Wasser um (GORODETZKY, HELL, *B.* 21, 1731). Man erhitzt 100 Tle. rohes Brombernsteinsäuredibromid mit 45 Tln. Brom im geschlossenen Rohr auf 120° und zerlegt das erhaltene Dibrombernsteinsäuredibromid mit Wasser (LASSAR-COHN, *A.* 251, 346). Man erhitzt Fumarsäure mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Brom und Eisessig (2 Vol. auf 1 Vol. Brom) 7 Stunden im geschlossenen Gefäß auf 100° (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 294).

Krystalle. Schmilzt nicht beim Erhitzen im offenen Röhren; fängt bei etwa 250° an sich zu verflüchtigen und ist bei 280° vollständig sublimiert. Beim Erhitzen im geschlossenen Röhren von gewöhnlicher Temperatur an zeigen sich meist gegen 250° einige schwarze Pünktchen, und bei 255–256° tritt scharfe Schmelzung unter Bromwasserstoffentwicklung ein. Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 255° vorgewärmtes Bad erst bei 260–261° (MICHAEL, *B.* 28, 1631). 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 2,04 Tle. (BOURGOIN, *Bl.* [2] 21, 407). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther (nach 3. Aufl. dieses Handbuchs, Bd. I. S. 659). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 479. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$ :  $3,4 \times 10^{-2}$  (CHANDLER, *Am. Soc.* 30, 701), der zweiten Stufe  $k_2$ :  $1,6 \times 10^{-3}$  (CHA., *Am. Soc.* 30, 713). — Zersetzt sich beim Erhitzen im offenen Gefäß unter Abspaltung von Bromwasserstoff und unter Bildung von Brommaleinsäure (FITTO, PETEL, *A.* 195, 57). Bei der Zersetzung der Dibrombernsteinsäure oder der Isodibrombernsteinsäure (vgl. S. 625) oder ihrer neutralen Natrium-, Kalium-, Barium- oder Calciumsalze durch Wasser bei Siedehitze treten nebeneinander die folgenden Reaktionen ein: I.  $C_4H_4O_4Br_2Me_2 = MeBr + C_4H_2O_4BrMe$ ; II.  $C_4H_4O_4Br_2Me_2 + H_2O = 2MeBr + 2CO_2 + CH_3 \cdot CHO$ ; III.  $C_4H_4O_4Br_2Me_2 + 2H_2O = 2MeBr + C_4H_6O_6$ . Die Reaktion I führt von der Dibrombernsteinsäure zur Brommaleinsäure, von der Isodibrombernsteinsäure zur Bromfumarsäure. Die nach der Reaktion III entstehende Dioxybernsteinsäure  $C_4H_6O_6$  ist stets ein Gemenge von Traubensäure und von Mesoweinsäure; aus Dibrombernsteinsäure entsteht indessen vorwiegend Mesoweinsäure, aus Isodibrombernsteinsäure vorwiegend Traubensäure. Unter gleichen Bedingungen zersetzt sich die Isodibrombernsteinsäure rascher als die Dibrombernsteinsäure (LOSSEN, RIEBENSCHM, *A.* 292, 298; L., REISCH, *A.* 300, 1). Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° entsteht Bromfumarsäure (BANDROWSKI, *B.* 12, 345). Beim Kochen mit 4 Mol.-Gew. Normalnatronlauge (oder Kalilauge, Baryt, Kalk) erfolgt glatte Zerlegung in Bromwasserstoff und Acetylendicarbonsäure; wendet man eine sehr konz. Natronlauge an, so entsteht daneben etwas Propargylsäure (LOSSEN, *A.* 272, 129). Bei der Einw. von Alkalihydrosulfid auf Dibrombernsteinsäure entsteht Fumarsäure (ROSENHEIM, STADLER, *B.* 38, 2687). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid entsteht Brommaleinsäureanhydrid (KIRCHHOFF, *A.* 280, 209). Die Einw. von alkoholischem Ammoniak führt zu Bromaminobernsteinsäure (CLAUS, *B.* 15, 1850). Beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit Essigsäureanhydrid auf 120–130° entstehen Brommaleinsäureanhydrid, Acetylbromid und Essigsäure (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1884). Beim Kochen einer wäßr. Lösung von Dibrombernsteinsäure mit Anilin entstehen Anilino-maleinsäure-monoanilid (Syst. No. 1654) und Anilino-malein-anil (Syst. No. 3237) (REISSERT, TIEMANN, *B.* 19, 622; MICHAEL, *B.* 19, 1377; REISSERT, *B.* 19, 1644). Bei der Einw. von Pyridin, Chinolin und Chinaldin in alkoholischer Lösung entstehen lediglich das Monopyridin-, Dichinolin- und Monochinaldinsalz der Dibrombernsteinsäure; bei der Einw. von Pyridin und Chinolin in wäßr. Lösung erfolgt Abspaltung von Bromwasserstoff, wobei zunächst das Salz der Bromfumarsäure und darauf dasjenige der Acetylendicarbonsäure entsteht; Chinaldin liefert in wäßr. Lösung das Monochinaldinsalz der Brommaleinsäure (DUBREUIL, *C. r.* 137, 1064; *Bl.* [3] 31, 914).

$(NH_4)_2 C_4 H_4 O_4 Br_2$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 355). —  $Na_2 C_4 H_4 O_4 Br_2 + 4 H_2 O$ . Blättchen (aus Alkohol) (KE., *A. Spl.* 1, 355). —  $Ag_2 C_4 H_4 O_4 Br_2$ . Niederschlag. In Wasser fast unlöslich (PERKIN, DUFFA, *A.* 117, 132; KE., *A. Spl.* 1, 355). —  $CaC_4 H_4 O_4 Br_2 + 2 H_2 O$ . Prismen (KE., *A. Spl.* 1, 356).

**Monomethylester**  $C_4 H_4 O_4 Br_2 = HO_2 C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung des Dimethylesters aus Dibrombernsteinsäure und Methylalkohol durch HCl (CLAUS, *B.* 15, 1846). — Würfel. Zersetzt sich bei etwa 245°, ohne zu schmelzen. —  $NaC_4 H_4 O_4 Br_2 + 4 H_2 O$ . Lange Nadeln (aus Wasser).

**Dimethylester**  $C_4 H_4 O_4 Br_2 = CH_3 \cdot O_2 C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Dibrombernsteinsäure und Methylalkohol durch HCl (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2281). Aus Fumarsäuredimethylester und Brom (*A.*). — Monokline (BODEWIG, *B.* 12, 2282) Tafeln. *F.*: 62–64° (OSSIPOW, *Ж.* 11, 288), 61,5–62° (*A.*, *B.* 12, 2282). — Beim Behandeln mit Malonsäuredimethylester und Natriummethylat entstehen symm. Äthantetracarbonsäuretetramethylester, Cyclopropanantetracarbonsäure-(cis-1.2-trans-1.3)-tetramethylester und vielleicht auch Cyclopropanantetracarbonsäure-(cis-1.2.3-trans-1)-tetramethylester (BUCHNER, WITTER, *A.* 284, 225).

**Monoäthylester**  $C_4 H_4 O_4 Br_2 = HO_2 C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ .

Über Dibrombernsteinsäure-monoäthylester finden sich die folgenden Angaben:

a) Angaben von Claus (*B.* 15, 1844). *B.* Man löst Dibrombernsteinsäure in absolutem Alkohol, leitet HCl ein, fällt den gebildeten Diäthylester durch Wasser und verdampft die verbleibende Lösung (CLAUS, *B.* 15, 1844). — Tafeln. *F.*: 275°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. — Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung der Säure entsteht Dibromsuccinamidsäure. —  $NaC_4 H_4 O_4 Br_2 + 2 H_2 O$ . Gleicht dem Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser. Wird durch Alkohol und HCl bei 100° in den Diäthylester (*F.*: 59°) übergeführt. —  $KC_4 H_4 O_4 Br_2 + 1\frac{1}{2} H_2 O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $AgC_4 H_4 O_4 Br_2 + 1\frac{1}{2} H_2 O$ . Krystallinischer Niederschlag.

b) Angaben von Shields (*Soc.* 59, 739). *B.* Aus Fumarsäuremonoäthylester und Brom (SHIELDS, *Soc.* 59, 739). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 68°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch Alkohol und HCl in den Diäthylester (*F.*: 66°) übergeführt.

**Methyläthylester**  $C_7 H_{10} O_4 Br_2 = CH_3 \cdot O_2 C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ . *B.* Aus dem Monoäthylester mit methylalkoholischer Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 100° (CLAUS, *B.* 15, 1846). — Glasglänzende Krystalle. *F.*: 62,5°.

**Diäthylester**  $C_8 H_{12} O_4 Br_2 = C_2 H_5 \cdot O_2 C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ . *B.* Aus Dibrombernsteinsäure, Alkohol und HCl (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 358). Aus dibrombernsteinsäurem Silber und Äthyljodid (R. MEYER, MARX, *B.* 41, 2466). Aus Dibromsuccinylchlorid und Alkohol (K., *A. Spl.* 2, 87; ME., MARX, *B.* 41, 2467). Aus Fumarsäurediäthylester und Brom (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2281). — *Darst.* Man tröpfelt konz. Schwefelsäure zur Lösung von 1 Tl. Dibrombernsteinsäure in etwas über 2 Tln. Alkohol, bis der entstehende Niederschlag beim Schütteln nicht mehr verschwindet, und erhitzt dann 3–4 Stunden lang auf dem Wasserbade (GORODETZKY, HELL, *B.* 21, 1733). — Rhombische (BODEWIG, *B.* 12, 2281) Nadeln. *F.*: 58° (KE., *A. Spl.* 1, 358; PUM, *M.* 9, 446; GO., H.; ME., MARX, 68° (LEHRFELD, *B.* 14, 1820). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 130–170° unter Abspaltung von HBr und Bildung von Brommaleinsäurediäthylester (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282). Bei der Einw. von fein verteiltem Silber auf eine gelinde erwärmte Lösung des Esters in Äther oder Petroläther entsteht Fumarsäurediäthylester (GORODETZKY, HELL, *B.* 21, 1801). Derselbe Ester entsteht bei der Einw. von Zink in feuchtem Äther (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 43, 591); Verlauf der Bromentziehung durch Zink: MICHAEL, *B.* 34, 4221. Dibrombernsteinsäureester liefert mit 5–6%igem alkoholischem Ammoniak bei Zimmertemperatur *a.a'*-Diaminobernsteinsäure-diäthylester (CLAUS, HELFENSTEIN, *B.* 14, 624). Derselbe Ester wird nach CLAUS (*B.* 15, 1848) erhalten, wenn man in die absolut-alkoholische Lösung des Dibrombernsteinsäureesters Ammoniak einleitet und das Produkt einige Zeit auf 60–80° erhitzt. Leitet man durch eine alkoholische Lösung des Dibrombernsteinsäureesters unter Erwärmen

auf 60–70° Ammoniak, so erhält man die Verbindung  $HN \begin{matrix} \diagup CH \cdot CO \cdot NH_2 \\ \diagdown CH \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5 \end{matrix}$  (Syst. No. 3274)

(HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 645; vgl. LEHRFELD, *B.* 14, 1820). Beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäureester mit wäßr. oder alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 110–150° entstehen meist harzige Produkte; in einem Falle erhielten HELL und POLIAKOW

(*B.* 25, 648) mit alkoholischem Ammoniak bei 120–130° die Verbindung  $HN \begin{matrix} \diagup CH \cdot CO \cdot NH_2 \\ \diagdown CH \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$

(Syst. No. 3274). Dibrombernsteinsäureester liefert in absolutem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat Brommaleinsäurediäthylester (PUM, *M.* 9, 446); mit genau 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat können sich bilden: Acetylendicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 180) und Äthoxyfumarsäurediäthylester (Syst. No. 243) (PUM, *M.* 14, 492; vgl. MICHAEL, BUCHNER,

B. 29, 1792), sowie  $\alpha,\alpha$ -Diäthoxy-bernsteinsäurediäthylester (Syst. No. 292) (Ml., B.); mit mehr als 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat entsteht dieser Ester als Hauptprodukt (Ml., B.; vgl. Ml., MAISON, *J. pr.* [2] 48, 235). Liefert mit Natriummaleinsäurediäthylester in Alkohol Cyclopropanetetracarbonsäure-(cis-1.2.3-trans-1)-tetraäthylester (PERKIN, *Soc.* 47, 828). Über die Umsetzung zwischen Dibrombernsteinsäureester und Kaliumcyanid vgl. CLAUS, CALLIERS, B. 11, 495. Bei der Einw. von Äthylendiamin auf Dibrombernsteinsäureester in Alkohol entsteht die Verbindung  $C_4H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot C \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$  (FORSSELL, B. 24, 1848). Beim Kochen mit einer alkoholischen Anilinlösung wird Dianilinobernsteinsäurediäthylester erhalten (LOPATINE, *Bl.* [2] 48, 728); der gleiche Ester entsteht auch beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbade in Abwesenheit eines Verdünnungsmittels (GORODETZKY, HELL, B. 21, 1796). Dibrombernsteinsäureester verliert bei der Einw. von überschüssigem Chinolin oder Chinaldin Bromwasserstoff unter Bildung von Brommaleinsäurediäthylester; überschüssiges Pyridin erzeugt ein Gemisch von Brommaleinsäurediäthylester und Acetylen-dicarbonsäurediäthylester (DUBREUIL, *C. r.* 139, 871).

Dicetylexer  $C_{36}H_{68}O_4Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 36–37° (R. MEYER, MARX, B. 41, 2467).

Äthyleneester ( $C_6H_8O_4Br_2$ ), vielleicht  $BrHC \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CHBr$  B. Beim

Eintragen von 16 g Brom in die abgekühlte Lösung von 7 g Fumarsäureäthyleneester in 250 g heißem Äthylbromid (VORLÄNDER, A. 280, 190). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 96°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

Dichlorid  $C_4H_2O_2Cl_2Br_2 = ClOC \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot COCl$ . B. Aus Succinylchlorid und Brom beim Erhitzen am Rückflußkühler (PERKIN, DUPPA, A. 117, 130; R. MEYER, MARX, B. 41, 2465). Aus Fumarsäurechlorid und Brom bei 140–150° (KEKULÉ, A. *Spl.* 2, 86). Man stellt ein Gemisch aus Fumarsäurechlorid, etwas über 1 Mol.-Gew. Brom und Tetrachlorkohlenstoff (1 Vol. auf 1 Vol. Brom) unter Wasserkühlung an die Sonne (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 295). —  $Kp_{15}$ : 113° (Ml.). Siedet unter gewöhnlichem Druck bei 218–220° mit teilweiser Zersetzung (K.). — Gibt mit Wasser die hochschmelzende Dibrombernsteinsäure (K.). Liefert mit Aluminiumchlorid und Benzol Dibromsuccinophenon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_5$  (R. MEYER, MARX, B. 41, 2469).

Monoamid. Dibromsuccinamidsäure  $C_4H_4O_3NBr_2 = HO_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des Dibrombernsteinsäuremonoäthylesters fällt das Ammoniumsalz der Dibromsuccinamidsäure aus (CLAUS, B. 15, 1845). Dieses löst sich leicht in Wasser und krystallisiert daraus in eisblumenartigen Formen. Verdünnte Salzsäure scheidet aus dem Salze sofort Dibrombernsteinsäure aus.

Dieselbe (?) Dibromsuccinamidsäure entsteht beim Stehenlassen einer Eisessiglösung von Fumaramidsäure mit Brom (MICHAEL, WING, *Am.* 6, 421). — Rechtwinklige Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Ammoniak und Dibrombernsteinsäure.

b) *Niedrigschmelzende Dibrombernsteinsäure*. Alldibrombernsteinsäure, Isodibrombernsteinsäure  $C_4H_2O_4Br_2 = HO_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Neben der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Wasser und Brom auf 130–140° (FRANCHIMONT, B. 6, 199; BOURGOIN, B. 6, 624; C. r. 76, 1267 Anm.). Neben der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure bei kurzem Erhitzen von Maleinsäure und Brom auf 100° und nachfolgendem Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (KEKULÉ, A. *Spl.* 2, 92). Bei der Einw. von Brom und Wasser auf Maleinsäure bei gewöhnlicher Temperatur, neben Fumarsäure, oder bei längerer Dauer des Versuchs neben der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure (FITTIG, PETRI, A. 195, 58, 60). Entsteht neben der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure, wenn man Maleinsäureanhydrid mit Brom kurze Zeit auf 100° erhitzt und das erhaltene rohe Isodibrombernsteinsäureanhydrid in kaltem Wasser löst (KEKULÉ, A. *Spl.* 2, 87). Neben der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure aus Brommaleinsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure (FITTIG, PETRI, A. 195, 67). Neben der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Brommaleinsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, B. 10, 1885). Neben der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure aus Bromfumarsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure bei längerer Einw. der Kälte oder beim Erwärmen im geschlossenen Rohr auf 100° (FITTIG, PETRI, A. 195, 68; vgl. dazu MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 324). Neben Fumarsäure und der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure beim Hinzutropfen von Brom zu der in Wasser verteilten Brombrenzschleimsäure (HILL, B. 16, 1132). — *Darst.* Das Anhydrid entsteht neben der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Maleinsäureanhydrid mit 1 Mol.-Gew. Brom auf ca. 53°; man behandelt das Anhydrid mit Wasser unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung (KIRCHHOFF, A. 280,

207); man übergießt Maleinsäureanhydrid mit etwas trockenem Chloroform, gibt die berechnete Menge Brom hinzu und setzt die Lösung unter Kühlung durch Wasser dem Sonnenlicht aus; man gießt sie dann von der geringen Menge sich ausscheidender Isodibrombernsteinsäure ab, verjagt das Chloroform auf dem Wasserbade und vermischt den Rückstand mit etwa dem gleichen Volum Wasser unter Kühlung (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 292; vgl. PICTET, *B.* 13, 1670).

Krystalle (aus Wasser oder aus Essigester). F: 160–167° (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 293). Ist in Wasser leichter löslich als die hochschmelzende Dibrombernsteinsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 89). — Zerfällt bei 180° in Bromwasserstoff und Bromfumarsäure. Zersetzung der freien Säure und ihrer neutralen Salze durch siedendes Wasser s. S. 623 bei der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure. Zerfällt beim Kochen mit 4 Mol.-Gew. Normalnatronlauge (oder -kalilauge) in Bromwasserstoff und Acetyldicarbonsäure (LOSSEN, *A.* 272, 137). Beim Behandeln mit Wasser und Zinkspänen entsteht Fumarsäure (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 320). Beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht die hochschmelzende Dibrombernsteinsäure (MI., *J. pr.* [2] 52, 324). —  $CaC_4H_2O_4Br_2 + 3H_2O$ . Tafeln (KIRCHHOFF, *A.* 280, 208).

**Dimethylester**  $C_6H_8O_4Br_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Isodibrombernsteinsäure und Methylalkohol durch HCl (PICTET, *B.* 13, 1671). — Öl. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Bromwasserstoff.

**Diäthylester**  $C_8H_{12}O_4Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Isodibrombernsteinsäure und Alkohol durch HCl (PICTET, *B.* 13, 1671). Durch Einleiten von HCl in die absolut-alkoholische Lösung von Isodibrombernsteinsäureanhydrid in der Kälte (MICHAEL, *B.* 34, 4220). — Öl. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von HBr (P.). — Gibt in feuchtem Äther mit Zinkspänen Fumarsäurediäthylester (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 43, 592). Liefert mit Anilin in siedendem Alkohol denselben Dianilinobernsteinsäurediäthylester wie der Diäthylester der hochschmelzenden Dibrombernsteinsäure (VORLÄNDER, *B.* 27, 1604).

**Tribrombutandisäure**,  $\alpha,\alpha,\beta$ -Tribrom-äthan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, **Tribrombernsteinsäure**  $C_4H_3O_4Br_3 = HO_2C \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man bringt 10 Tle. Brommaleinsäure oder Bromfumarsäure mit 10 Tln. Brom und 6 Tln. Wasser zusammen (FITTIG, PETRI, *A.* 195, 69). — *Darst.* Man gibt zu 27 g Brommaleinsäure in 15 ccm Wasser 9 ccm Brom, verdünnt nach 2-stündigem Schütteln mit 5 ccm Wasser, sättigt mit Chlorwasserstoff, entfernt das überschüssige Brom durch Einblasen von Luft und sättigt nochmals mit Chlorwasserstoff, wobei sich die Tribrombernsteinsäure abscheidet (LOSSEN, BERGAU, *A.* 348, 265). — Tafeln (aus Äther + Benzol). F: 136° (L., B.), 136–137° (F., P.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, ziemlich schwer in Benzol, sehr wenig in Ligroin und Schwefelkohlenstoff (L., B.). — Zerfällt bei kurzem Kochen mit Wasser in HBr,  $CO_2$  und  $\beta,\beta$ -Dibromacrylsäure (F., P.; L., B.). Gibt beim Kochen mit Benzol Dibrommaleinsäure (L., B.). Bei Einw. von 3 Mol. Alkali entsteht Dibrommaleinsäure (L., B.). Beim Behandeln einer sehr konz. wäbr. Lösung mit Ammoniakdampf entsteht Dibrommaleinsäure, in verdünnter wäbr. Lösung mit wäbr. Ammoniak dagegen Bromfumarsäure (L., B.).

**Jodbutandisäure**,  $\alpha$ -Jod-äthan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, **Jodbernsteinsäure**  $C_4H_3O_4I = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHI \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Jod und Quecksilberoxyd im geschlossenen Rohr (BRUNNER, CHUARD, *B.* 30, 200). Man läßt 3,9 g Brombernsteinsäure, gelöst in absolutem Alkohol, mit 3,3 g Jodkalium unter Umrühren 24 Stdn. stehen (B., CH., *B.* 30, 201). Bei der Einw. von Jod auf den Saft unreifer Früchte, wahrscheinlich durch Zerlegung einer darin befindlichen Glykobernsteinsäure  $C_4H_5O_5$  (B., CH., *B.* 19, 600). — Ist in freiem Zustand nicht bekannt. Zerfällt bei gewöhnlicher Temperatur beim Einengen ihrer alkoholischen Lösung unter Abscheidung von Jod und Fumarsäure (B., CH., *B.* 30, 201). Gibt beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser Äpfelsäure (B., CH., *B.* 30, 201). — Basisches Bleisalz  $OPb_2C_4H_2O_4I$ . Weißer Niederschlag.

**3-Chlor-2-jod-butandisäure-(14)**,  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jod-äthan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Chlor- $\alpha'$ -jod-bernsteinsäure  $C_4H_4O_4ClI = HO_2C \cdot CHCl \cdot CHI \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Maleinsäure mit Chlorjod in ätherischer Lösung unter Ausschluß von Feuchtigkeit (THIELE, PETER, *A.* 369, 127). — Schuppen (aus Äther). F: 164–166°. — Wird durch Chlor zersetzt.

**Asymm. Dijodbernsteinsäure-äthylester-amid**, **Dijodsuccinamidsäureäthylester**  $C_6H_8O_5NI_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot Cl_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Eintragen von Jod in eine ätherische

Lösung von Diazosuccinamidsäureäthylester (CURTIUS, KOCH, B. 19, 2462). — Nadeln (aus Wasser). Wird bei 110° dunkelorange, erweicht bei 128° und schmilzt bei 134°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Nitrosobernsteinsäurediäthylester** ( $C_8H_{15}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ). B. Durch Einleiten von nitrosen Gasen (aus Arsenik und konz. Salpetersäure) in Monoacetylbernsteinsäurediäthylester bei 0° (SCHMIDT, WIDMANN, B. 42, 498). — Flüssigkeit von azurblauer Farbe. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,20. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Äthylendibromid. n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4419 (SCH., W., B. 42, 499). — Polymerisiert sich beim Stehen allmählich zur dimolekularen flüssigen gelben Modifikation (SCH., W., B. 42, 1899). Geht beim Stehen der alkoholischen oder ätherischen Lösung, sowie beim Schütteln mit Wasser in den Isositrosobernsteinsäurediäthylester über (SCH., W., B. 42, 499). Läßt sich nicht destillieren (SCH., W., B. 42, 499). Gibt bei der Oxydation mit Permanganat, CAROSCHER Säure oder Wasserstoffsuperoxyd Nitrobernsteinsäurediäthylester (SCH., W., B. 42, 500). Wird durch Zinkstaub und verdünnte Essigsäure zu Asparaginsäurediäthylester reduziert (SCH., W., B. 42, 500). Zeigt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (SCH., W., B. 42, 499).

**Nitrobernsteinsäurediäthylester** ( $C_8H_{13}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ). B. Aus Nitrosobernsteinsäurediäthylester durch 10%iges Wasserstoffsuperoxyd und verdünnte Schwefelsäure (SCHMIDT, WIDMANN, B. 42, 500). — Gelbes dickes Öl von stechendem Geruch. Nicht unzersetzt destillierbar. Verpufft beim raschen Erhitzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich leicht in Wasser.

#### Schwefel-Analogon der Bernsteinsäure.

**Butandithiolsäure, Dithiobernsteinsäure**  $C_4H_6O_2S_2 = HS \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot SH$ . B. Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Bernsteinsäurediphenylester mit einer Lösung von krystallisiertem Kaliumhydrosulfid in absolutem Alkohol (WESELSKY, B. 2, 520). — Die freie Säure ist nicht bekannt. — Kaliumsalz  $K_2C_4H_4O_2S_2$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Stehen. Versetzt man das Salz mit Salzsäure, so entsteht das Anhydrid  $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \quad \quad | \\ CH_2-CO \end{matrix} S$  (Syst. No. 2475).

**Diäthylester**  $C_8H_{14}O_2S_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot S \cdot C_2H_5$ . B. Beim Zusammenreiben von 42 g Bernsteinsäurediphenylester mit 30 g Natriumäthylmercaptid und absolutem Äther (SEIFERT, J. pr. [2] 31, 469). Man versetzt mit Wasser, hebt die Ätherschicht ab, wäscht sie mit Wasser, trocknet und destilliert. — Lauchartig riechendes Öl. Siedet unter geringer Zersetzung bei 269–271°.

**2. Methylpropandisäure, Äthan-α,α-dicarbonsäure, Methylmalonsäure, Isobernsteinsäure**  $C_4H_6O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Beim Zerlegen von α-Cyan-propionsäure mit Kalilauge (MÜLLER, A. 131, 352; WICHELSHAUS, Z. 1867, 247; v. RICHTER, Z. 1868, 451; ELLER, WICHELSHAUS, B. 1, 98; BYK, J. pr. [2] 1, 20). Der Diäthylester entsteht aus Natriummalsäurediäthylester und Methyljodid (ZÜBLIN, B. 12, 1112; CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 146) neben anderen Produkten (FRANCHIMONT, R. 5, 284 Anm.; ROMEO, G. 35 I, 115; E. FISCHER, DILTHEY, B. 35, 847; R. MEYER, BOCK, A. 347, 93). Der Diäthylester entsteht aus Malsäurediäthylester durch Dimethylsulfat und Natriumäthylatlösung (NEF, A. 309, 188) oder durch Methyljodid und gepulvertes Kaliumhydroxyd (MICHAEL, J. pr. [2] 72, 553). Der Dimethylester entsteht in sehr geringen Mengen beim Kochen von malsäurem Silber mit Methyljodid (HERZIG, WENZEL, BATSCHA, M. 24, 115). Der Monoäthylester entsteht aus dem Anhydrid des Diazoacetessigsäureäthylesters durch kochendes Wasser (WOLFF, A. 325, 145). — Darst. Man kocht 50 g α-Brom-propionsäureäthylester (1 Mol.-Gew.) mit 50 g Kaliumcyanid (von 96–98%) und 50 ccm Alkohol (von 50 Vol.-Proz.) 15 Stunden, fügt darauf 3 Mol.-Gew. Kalilauge hinzu, kocht bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, neutralisiert mit Salzsäure und dampft zur Trockne ein. Man behandelt den trocknen Rückstand mit einem Überschuß von rauchender Salzsäure und schüttelt das Gemisch mit Äther aus. Den nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibenden Rückstand preßt man zwischen Tonplatten. Zur Reinigung löst man die rohe Säure in Wasser, gibt zu der Lösung etwas Bleiacetat und fällt, ohne den entstandenen Niederschlag abzufiltrieren, das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff aus; man filtriert von dem Schwefelblei ab und dampft das Filtrat ein (PUSCH, Ar. 232, 189; vgl. dazu R. MEYER, BOCK, A. 347, 94). Zur Reingewinnung

von Isobornsteinsäure empfiehlt sich die Darstellung des Amids und dessen Verseifung mit siedender wäbr. Natronlauge (R. M., B., A. 347, 98).

Nadeln (aus Essigester + Benzin) (R. MEYER, BOCK, A. 347, 99), Prismen oder Täfelchen (aus Äther + Benzol) (WOLFF, A. 325, 145). Isobornsteinsäure zersetzt sich beim Schmelzen unter Gasentwicklung. Die Angaben für die Schmelztemperatur schwanken zwischen 120° und 135° (vgl. R. MEYER, BOCK, A. 347, 100). D: 1,455 (TANATAR, TSCHELEBIJEW, ZH. 22, 549; B. 24 Ref., 271). — 1 Tl. Säure löst sich in 1,5 Tln. Wasser bei 20° (v. RICHTER, Z. 1868, 452). 5 ccm der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei 17° 2,6255 g Säure (PUSCH, Ar. 232, 191). Die bei 15° gesättigte wäbr. Lösung enthält 50,61 Gew.-Proz. Säure (R. M., B., A. 347, 100). 100 ccm der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei 0° 44,3, bei 25° 67,9 und bei 50° 91,5 Tle. Säure (MASSOL, LAMOUROUX, C. r. 128, 1000). Lösungswärme: TANATAR, ZH. 21, 186; MA., A. ch. [7] 1, 201. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, spurenweise in kochendem Benzol (PUSCH, Ar. 232, 191). — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 362,5 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 114), 363,4 Cal. (R. MEYER, BOCK, A. 347, 102). Spezifische Wärme: HESS, Ann. d. Physik [N. F.] 35, 425. Neutralisationswärme: TANATAR, ZH. 21, 187; MA., A. ch. [7] 1, 201. — Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $8,7 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 284),  $8,6 \times 10^{-4}$  (WALDEN, Ph. Ch. 8, 448), für die zweite Stufe  $k_2$ :  $0,76 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, Ph. Ch. 25, 225).

Elektrolyse des isobornsteinsäuren Kaliums: LASSAB-COHN, A. 251, 351; PETERSEN, C. 1897 II, 519; Ph. Ch. 33, 702. Isobornsteinsäure zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Propionsäure (BYK, J. pr. [2] 1, 21). Zersetzt sich beim Erhitzen in Glycerinlösung rasch (OEHSEN DE CONINCK, RAYNAUD, C. 1905 I, 671). Bei der Einw. von absoluter Salpetersäure (D: 1,53) auf Isobornsteinsäure in der Kälte werden 2 Mol.-Gew. Kohlendioxyd gebildet (FRANCHIMONT, R. 8, 425); daneben entstehen Essigsäure und in geringer Menge 1.1.1-Trinitroäthan (FR., R. 5, 282). Beim Erhitzen von Isobornsteinsäure mit Phosphoroxchlorid und Harnstoff entsteht C-Methyl-barbitursäure (Syst. No. 3616) (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 7, 22). — Die kalte gesättigte Lösung des Natriumsalzes der Isobornsteinsäure gibt mit Eisenchlorid zunächst keinen Niederschlag, nach einiger Zeit aber eine braune, durchsichtige Gallerte; in der Hitze werden auch verdünnte Lösungen von  $FeCl_3$  gefällt (WAGNER, Mitteilungen aus der Fabrik C. A. F. KAHLBAUM; vgl. WICHELHAUS, Z. 1867, 247).

$NH_4C_4H_5O_4 + H_2O$ . Krystalle (PUSCH, Ar. 232, 194). —  $NaC_4H_5O_4 + 1/2 H_2O$ . Undeutliche Krystalle (BYK, J. pr. [2] 1, 24). —  $Na_2C_4H_4O_4 + 2H_2O$ . Schuppen (B., J. pr. [2] 1, 23). Nadeln (P., Ar. 232, 193). —  $KC_4H_5O_4$ . Tafeln (B., J. pr. [2] 1, 23; P., Ar. 232, 193). —  $KC_4H_5O_4 + H_2O$ . Krystalle (MASSOL, A. ch. [7] 1, 202). —  $K_2C_4H_4O_4 + H_2O$ . Krystalle (B., J. pr. [2] 1, 22; P., Ar. 232, 192). —  $K_2C_4H_4O_4 + 2H_2O$ . Nadeln (MA., A. ch. [7] 1, 202). —  $CuC_4H_4O_4 + 4H_2O$ . Blaue Krystalle (P., Ar. 232, 198). —  $CuC_4H_4O_4 + Cu(OH)_2 + 5H_2O$  (?). Krystalle (P., Ar. 232, 199). —  $CuC_4H_4O_4 + (NH_4)_2C_4H_4O_4 + 4H_2O$ . Blaugüne Krystalle (R. MEYER, BOCK, A. 347, 103). —  $Ag_2C_4H_4O_4$ . Nadeln (aus Wasser) (R. MEYER, BOCK, A. 347, 103). Sehr schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser (KRESTOWNIKOW, B. 10, 410). —  $CaC_4H_5O_4$ . Ist in der fünffachen Menge Wasser löslich. Aus der wäbr. Lösung scheidet sich beim Stehen das Salz  $CaC_4H_5O_4 + 1/2 H_2O$  aus. Das wasserfreie Salz zieht an der Luft Wasser an (SALZER, J. pr. [2] 57, 604). —  $CaC_4H_5O_4 + 1/2 H_2O$ . Krystalle. Kann auf 200° erwärmt werden, ohne sich zu verändern (B., J. pr. [2] 1, 25). —  $CaC_4H_5O_4 + H_2O$ . Nadeln (v. RICHTER, Z. 1868, 452). Verliert beim Erhitzen auf 200° das Krystallwasser, wird aber sonst nicht verändert (P., Ar. 232, 196). Schwer löslich in Wasser (P., Ar. 232, 196). Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 80°: MICZYŃSKI, M. 7, 270. —  $CaC_4H_5O_4 + 1/2 H_2O$ . Prismen. Erleidet bei 135° etwas über 3% und bei 180° bis 180° weitere 10% Gewichtsverlust; es geht bei 135° in das Salz  $CaC_4H_5O_4 + H_2O$  und bei 180° in das wasserfreie Salz über (SALZER, J. pr. [2] 57, 603). —  $BaC_4H_5O_4 + 1/2 H_2O$ . Prismen. Schwer löslich in Wasser (MARBURG, A. 294, 107). —  $BaC_4H_5O_4 + 2H_2O$ . Amorph (v. RICHTER, Z. 1868, 452). Löslichkeit in Wasser zwischen 0° und 80°: MICZYŃSKI, M. 7, 271. —  $BaC_4H_5O_4 + 3H_2O$ . Körnig-krystallinisches Pulver (P., Ar. 232, 196). —  $ZnC_4H_5O_4 + H_2O$ . Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser (P., Ar. 232, 197). —  $ZnC_4H_5O_4 + 3H_2O$ . Krystallkörner (v. RICHTER, Z. 1868, 452). —  $CdC_4H_5O_4 + H_2O$ . Nadeln (R. MEYER, BOCK, A. 347, 103). —  $PbC_4H_5O_4 + 1/2 H_2O$ . Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser (B., J. pr. [2] 1, 25; P., Ar. 232, 198).

Dimethylester, Methylmalonsäuredimethylester  $C_6H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Man behandelt  $\alpha$ -Chlor-propionsäure in konz. Sodalösung mit Kaliumcyanid, dampft die Lösung zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit Methylalkohol auf und leitet in der Wärme Chlorwasserstoff ein (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 8, 285). — Flüssig.  $K_p$ : 178° bis 179,5° (F., K., R. 8, 286);  $K_{p7}$ : 171–175° (BISCHOFF, B. 40, 3135).  $D_{20}$ : 1,107 (F., K., R. 8, 286). — Liefert mit Quecksilberoxyd in Wasser bei 37° Hydroxymercuri-methylmalonsäuredimethylester  $HO \cdot Hg \cdot C(CH_3)_2 \cdot (CO_2 \cdot CH_3)_2$  (Syst. No. 446) (SCHÖLLER, SCHRAUTH,

**B. 42, 781).** Mit Quecksilberacetamid und Soda in Wasser entsteht  $\alpha$ -Hydroxymercuri-propionsäureanhydrid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}$   
 $\text{Hg} \cdot \text{O}$  (Syst. No. 446) (SCHÖR., SCHÖR., **B. 42, 782**). Bei der Einw. von Natrium-methylmalonsäuredimethylester auf Chlormalonsäuredimethylester entstehen symm. Äthantetracarbonsäuretetramethylester, Äthylen-tetracarbonsäure-tetramethylester und Dimethoxy-malonsäuredimethylester; daneben wird Methylmalonsäuredimethylester regeneriert (BISCHOFF, **B. 29, 1505**). Bei der Einw. von Natrium-methylmalonsäuredimethylester auf Brommalonsäuredimethylester entstehen Propan- $\alpha.\beta.\beta.\gamma$ -hexacarbonsäure-hexamethylester ( $\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ ), und wenig Propan- $\alpha.\alpha.\beta.\beta$ -tetracarbonsäuretetramethylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ ; daneben wird Methylmalonsäuredimethylester regeneriert (BISCHOFF, **B. 29, 1508**).

**Monoäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . **B.** Beim Kochen des Anhydrids des Diazoacetessigsäureäthylesters  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{N} \cdot \text{O} - \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$  mit Wasser (WOLFF, **A. 325, 145**). Aus dem Methylmalonsäurediäthylester in absolutem Alkohol mittels Kaliumhydroxyds in absolutem Alkohol (MARGUEY, **Bl. [3] 33, 542**). —  $\text{Kp}_{15}$ : 144°;  $\text{D}_{15}^4$ : 1,1129;  $n_D^{20}$ : 1,42455 (**M., Bl. [3] 33, 544**). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,87 \times 10^{-4}$  (WALKER, **Soc. 61, 712**). — Das Kaliumsalz liefert bei der Elektrolyse die Diäthylester der beiden stereoisomeren symm. Dimethyl-bernsteinsäuren (CRUM BROWN, WALKER, **A. 274, 42**). —  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ . Krystalle (**M., Bl. [3] 33, 542, 543**).

**Diäthylester, Methylmalonsäurediäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . **B.** Bei der Destillation von Methyloxalessigsäurediäthylester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (WISLIZENUS, KIESEWETTER, **B. 27, 796**). Siehe ferner S. 627 bei Methylmalonsäure. — Zur Darstellung aus Malonester vgl.: CONRAD, BISCHOFF, **A. 204, 146**; MICHAEL, **J. pr. [2] 72, 551**; R. MEYER, BOCK, **A. 347, 93**. — Flüssig.  $\text{Kp}_{760}$ : 198,5–199° (korr.) (**MI., J. pr. [2] 72, 551**);  $\text{Kp}$ : 198,5–199,5° (korr.) (PERKIN, **Soc. 45, 510**), 196,5° (korr.) (KREISTOWNIKOW, **Ж. 9, 115**);  $\text{Kp}_{760}$ : 190–193° (BISCHOFF, **B. 40, 3135**).  $\text{D}_{15}^4$ : 1,021 (**Co., Bl., A. 204, 146**);  $\text{D}_{15}^4$ : 1,02132;  $\text{D}_{20}^4$ : 1,02195 (**Pe., Soc. 45, 510**). Magnetische Rotation: **Pe., Soc. 45, 511, 576**. — Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure das Oxim des Brenztraubensäureäthylesters (BERGREN, **B. 20, 533**). Liefert mit verflüssigtem Ammoniak bei 17° oder mit alkoholischem Ammoniak bei 130° vorwiegend Methylmalonsäurediamid neben wenig Methylmalonsäureäthylesteramid (E. FISCHER, DILTNEY, **B. 35, 848**). Verseifung durch alkoholische Kalilauge: MICHAEL, **J. pr. [2] 72, 546**. Das Natriumsalz gibt mit Chloroform Methyl-[dichlormethyl]-malonsäurediäthylester  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  und Chlormethylen-bis-methylmalonsäurediäthylester  $\text{CHCl}[\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  (KOETZ, ZÖRNIG, **J. pr. [2] 74, 443**). Liefert mit Äthylenbromid in Gegenwart von Natriumäthylat Methyl-bromäthylmalonsäure-diäthylester  $(\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2)(\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2)$  und wenig  $\alpha.\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha.\alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure-tetraäthylester  $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  (KITZING, **B. 27, 1578**; MARBURG, **A. 294, 102**). Zur Reaktion zwischen Natriummethylmalonsäurediäthylester und Chloressigsäure vgl. MICHAEL, **B. 38, 3228**; vgl. dagegen PAAL, **B. 39, 1436**. Beim Erhitzen von Methylmalonsäurediäthylester mit alkoholischem Natriumäthylat und Harnstoff entsteht C-Methyl-barbitursäure (Syst. No. 3616) (E. FISCHER, DILTNEY, **A. 335, 355**; MERCK, D. R. P. 146 948; **C. 1904 I, 68**). Methylmalonsäurediäthylester reagiert mit Aryldiazoniumchloriden bei Zusatz von Natriumacetat unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung von Arylhydrazonen des Brenztraubensäureesters  $\text{Ar} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (FAVREL, **C. r. 132, 1336**). — Spaltung des Methylmalonsäurediäthylesters durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, **C. r. 149, 236**.

**Methylmalonsäure-äthylester-chlorid**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl} = \text{ClOC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . **B.** Aus Methylmalonsäuremonoäthylester und Thionylchlorid (MARGUEY, **Bl. [3] 33, 546, 547**). — Flüssigkeit von stechend unangenehm Geruch.  $\text{Kp}_{45}$ : 100°. — Geht an feuchter Luft allmählich in ein Gemisch von Methylmalonsäure und Methylmalonsäurediäthylester über.

**Methylmalonsäure-dichlorid, Methylmalonylchlorid**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COCl})_2$ . **B.** In geringer Menge aus methylmalonsäurem Natrium und Thionylchlorid (R. MEYER, BOCK, **A. 347, 104**). —  $\text{Kp}_{60}$ : 76°.

**Methylmalonsäure-äthylester-amid**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . **B.** Aus Methylmalonsäurediäthylester durch verflüssigtes Ammoniak bei 17° oder mit alkoholischem Ammoniak bei 130° (E. FISCHER, DILTNEY, **B. 35, 848**). Durch Einleiten von Ammoniak in die Benzol-Lösung des Methylmalonsäureäthylesterchlorids (MARGUEY, **Bl. [3] 33, 547**). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff) (**M.**).  $\text{F}$ : 72,5° (**E. F., D.**), 68–69° (**M.**). Sehr leicht löslich in Wasser, Benzol und siedendem Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol.

**Methylpropandiamid, Methylmalonsäurediamid**  $C_4H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Aus Methylmalonsäuredimethylester und wäBr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (H. MEYER, *M.* 27, 45). Aus Methylmalonsäurediäthylester durch verflüssigtes Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 17° (E. FISCHER, DILTHEY, *B.* 35, 848) oder durch konz. wäBr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 8, 287 Anm.; R. MEYER, BOCK, *A.* 347, 98) oder durch alkoholisches Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (R. MEYER, BOCK, *A.* 347, 98) bzw. bei 130° im geschlossenen Rohr (E. FISCHER, DILTHEY, *B.* 35, 848). Beim Erwärmen von Malonsäurediamid in Methylalkohol mit Natriummethylatlösung und Methyljodid (CONRAD, SCHULZE, *B.* 42, 729). — Krystalle (aus Wasser, Alkohol oder Nitrobenzol). *F.*: 206° (FR., KL., *R.* 8, 288 Anm.), 207° (HENRY, *B.* 24 Ref., 73), 212° (Co., SCHÜ.), 216,5° (korr.) (E. FI., DI.), 216—217° (korr.) (H. ME.). Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in kochendem absolutem Alkohol (FR., KL.).

**Methylpropannitrilsäure, Methylmalonsäuremononitril,  $\alpha$ -Cyan-propionsäure**  $C_4H_5O_2N = NC \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von 30%iger Kalilauge auf Cyan-methylmalonsäurediäthylester  $NC \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (HALLER, BLANC, *C. r.* 132, 384). — Öl. — Calciumsalz. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Methylmalonsäure-äthylester-nitril,  $\alpha$ -Cyan-propionsäure-äthylester**  $C_4H_5O_2N = NC \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 6-stündigem Kochen von  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester mit Kaliumcyanid und absolutem Alkohol (ZELINSKY, *B.* 21, 3162). Aus Natriumcyanessigsäureäthylester in Äther mit Methyljodid (L. HENRY, *C. r.* 104, 1619; P. HENRY, *J.* 1889, 637). Durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Propionitril und Chlorameisensäureäthylester in Äther (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] 38, 342). — *Darst.* Man erhitzt ein Gemisch von 100 g  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester, 50 g Kaliumcyanid und 50 g absolutem Alkohol 6—8 Stunden auf 100° im geschlossenen Rohr (BONE, PERKIN, *Soc.* 67, 421). — Flüssig. *Kp.*: 191—193° (GRANGER, *B.* 30, 1055), 197—198° (ZELINSKY, *B.* 21, 3163); *Kp.*<sub>761</sub>: 198° (P. HENRY, *J.* 1889, 637). *D*<sub>4</sub><sup>16</sup>: 1,0118 (P. HENRY, *J.* 1889, 637); *D*<sub>4</sub><sup>25</sup>: 1,0275 (ZELINSKY). — Beim Hinzufügen von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Cyan-propionsäureäthylester zu der Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in absolutem Alkohol erhält man eine Lösung der Natriumverbindung des Esters, die daraus durch absoluten Alkohol in Flocken gefällt wird (THORPE, YOUNG, *Soc.* 77, 938). Erwärmt man 2 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Cyan-propionsäureäthylester mit 1 At.-Gew. Natrium in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade, so erhält man den  $\beta$ -Imino- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(:NH) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (BARON, REMFREY, THORPE, *Soc.* 85, 1752).  $\alpha$ -Cyan-propionsäureäthylester liefert mit Natriumäthylat und Methyljodid in absolutem Alkohol Dimethylcyanessigsäureäthylester und in analoger Weise mit Propyljodid Methylpropylcyanessigsäureäthylester (GRANGER). Aus der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Cyan-propionsäureäthylesters und  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester in Alkohol bildet sich  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester (ZELINSKY, *B.* 21, 3165). Durch Kondensation der Natriumverbindung mit  $\beta, \beta$ -Dimethyl-acrylsäureester und darauffolgende Einw. von Methyljodid entsteht  $\alpha, \alpha', \beta, \beta$ -Tetramethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäurediäthylester (THORPE, YOUNG, *Soc.* 77, 940).  $\alpha$ -Cyan-propionsäureester gibt mit Benzaldehyd und Ammoniak eine Verbindung  $C_6H_5 \cdot CH:N \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO \cdot NH_2$  (s. Syst. No. 1908); daneben entstehen ein anscheinend mit dieser Verbindung isomeres Produkt und  $\alpha$ -Cyan-propionsäureamid (BECCARI, *C.* 1903 II, 713).  $\alpha$ -Cyan-propionsäureester reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid auf Zusatz von verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion unter Bildung des Phenylhydrazons des Brenztraubensäurenitrils  $CH_3 \cdot C(CN):N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (FAVREL, *Bl.* [3] 27, 193).

**Methylpropanamidnitril, Methylmalonsäure-amid-nitril,  $\alpha$ -Cyan-propionsäureamid**  $C_4H_6ON_2 = NC \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Cyan-propionsäureäthylester mit wäBr. Ammoniak (P. HENRY, *J.* 1889, 638). — Krystalle. *F.*: 81° (P. H.), 105—106° (GUARESCHI, *C.* 1903 II, 192; BECCARI, *C.* 1903 II, 713). *Kp.*<sub>765</sub>: 267° (Zers.) (P. HENRY, *J.* 1889, 638). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol (P. H.). — Kondensiert sich mit Äthoxymethylenacetessigsäureäthylester zu 2-Oxy-4-äthoxy-2,5-dimethyl-5-cyan-6-oxo-piperidin-carbonsäure-(3)-äthylester (?)  $HN \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown C(OH)(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{array} \begin{array}{c} C(CH_3)(CN) \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} CH \cdot O \cdot C_2H_5$  (?) (Syst. No. 3374) (ERRERA, LABATE, *G.* 33 II, 161).

**Methylpropanidnitril, Methylmalonsäuredinitril**  $C_4H_4N_2 = CH_3 \cdot CH(CN)_2$ . *B.* Bei der Destillation von Methylmalonsäurediamid mit Phosphorsäureanhydrid (P. HENRY, *J.* 1889, 639). — Nadeln. *F.*: 26,2°. *Kp.*<sub>758</sub>: 197—198°. Unlöslich in Wasser und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol.

**Methylmalonsäuredihydrazid**  $C_4H_{10}O_2N_4 = CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$ . *B.* Beim Kochen von Methylmalonsäurediäthylester mit Hydrazinhydrat in absolut-alkoholischer Lösung (BÜLOW, WEIDLICH, *B.* 39, 3375). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). *F.*:

179°. — Gibt mit Acetessigester bei 100° Bisacetessigester-[methylmalonyldihydrazon] (BÜLOW, BOZENHARDT, B. 42, 4801).

**Diacetylderivat, Methylmalonsäure-bis-acetylhydrazid**  $C_6H_{14}O_4N_4 = CH_2 \cdot CH(CO \cdot N_2H_3 \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Methylmalonsäuredihydrazid und Acetanhydrid (BÜLOW, WEIDLICH, B. 39, 3376). — F: 225°.

**2-Chlor-2-methyl-propandisäure,  $\alpha$ -Chlor-äthan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, Chlor-methylmalonsäure,  $\alpha$ -Chlor-isobornsteinsäure**  $C_4H_7O_4Cl = CH_2 \cdot CCl(CO_2H)_2$ . B. Man chloriert Methylmalonsäurediäthylester und verseift den Chlormethylmalonsäurediäthylester mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (BISCHOFF, A. 279, 164; vgl. CONRAD, BISCHOFF, B. 13, 600; CONRAD, GUTHEIT, B. 15, 605). — Ist nur in Form ihres Kaliumsalzes bekannt. —  $K_2C_4H_5O_4Cl$ . Krystalle. Schwer löslich in Alkohol (B.).

**2-Brom-2-methyl-propandisäure,  $\alpha$ -Brom-äthan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, Brom-methylmalonsäure,  $\alpha$ -Brom-isobornsteinsäure**  $C_4H_7O_4Br = CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$ . B. Aus Methylmalonsäure und 1 Mol.-Gew. Brom in Wasser (R. MEYER, BOCK, A. 347, 105; vgl.: BYE, J. pr. [2] 1, 28; LASSAR-COHN, A. 251, 352; TANATAR, A. 273, 41). — Oktaeder (aus Äther + Petroläther). F: 165–170° (Zers.) (R. M., B.). —  $BaC_4H_5O_4Br + 2H_2O$ . Nadeln (LASSAR-COHN).

**Dimethylester**  $C_6H_9O_4Br = CH_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Bromierung des Methylmalonsäuredimethylesters (BISCHOFF, B. 40, 3135). — Öl.  $K_{p_{16}}$ : 101°.

**Diäthylester**  $C_8H_{13}O_4Br = CH_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Methylmalonsäurediäthylester und 1 Mol.-Gew. Brom in Gegenwart von etwas Jod (RUHEMANN, B. 26, 2356). Durch Bromieren von Methylmalonsäurediäthylester bei 65° (WHEELER, JOHNSON, Am. Soc. 24, 686). — Flüssig.  $K_{p_{16}}$ : 115–116° (BISCHOFF, B. 40, 3135);  $K_{p_{18}}$ : 115–118° (R.);  $K_{p_{14}}$ : 114° (W., J.).  $D^{15}_4$ : 1,3370 (R.).

**$\beta$ -Brom-äthan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure-diäthylester, [Brommethyl]-malonsäure-diäthylester,  $\beta$ -Brom-isobornsteinsäure-diäthylester**  $C_6H_{13}O_4Br = CH_2Br \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Methoxymethylmalonsäurediäthylester  $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  und kalter gesättigter wäBr. Bromwasserstoffsäure (SIMONSEN, Soc. 93, 1783). — Gelbliches Öl.  $K_{p_{20}}$ : 120–124°. — Spaltet leicht HBr ab und kann daher nicht in reinem Zustande erhalten werden. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Methylmalonsäure.

**2-Brom-2-brommethyl-propandisäure,  $\alpha,\beta$ -Dibrom-äthan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, Brommethyl-brommalonsäure,  $\alpha,\beta$ -Dibrom-isobornsteinsäure**  $C_4H_5O_4Br_2 = CH_2Br \cdot CBr(CO_2H)_2$ . B. Bei 2-stündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Methylmalonsäure in konz. wäBr. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Brom im Rohr auf 100° (LASSAR-COHN, A. 251, 355). — Krystalle (aus Wasser). F: 101°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. —  $BaC_4H_3O_4Br_2 + 2H_2O$ . Nadeln.

**Diäthylester**  $C_6H_{11}O_4Br_2 = CH_2Br \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Methylmalonsäure-ester in Chloroform durch Behandlung mit Brom (HAWORTH, PERKIN, Soc. 73, 342; KOMPFA, C. 1898 II, 1169). — Öl.  $K_{p_5}$ : 130–140° (geringe Zersetzung) (K.).

**Jod-methylmalonsäure-äthylester-nitril,  $\alpha$ -Jod- $\alpha$ -cyan-propionsäure-äthylester**  $C_6H_9O_4NI = CH_2 \cdot CI(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Behandlung von Natrium- $\alpha$ -cyan-propionsäureäthylester mit Jod in ätherischer Lösung (THORPE, YOUNG, Soc. 77, 939). — Öl. Zersetzt sich bei der Destillation.

**$\alpha$ -Nitro-äthan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure-diäthylester, Nitro-methylmalonsäurediäthylester,  $\alpha$ -Nitro-isobornsteinsäure-diäthylester**  $C_6H_{11}O_4N = CH_2 \cdot C(NO_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Erwärmen von 19 g Nitromalonsäurediäthylester, 30 g Methyljodid und 20 g trockenem Silberoxyd in absolutem Äther auf dem Wasserbad, neben Isomitosomalonsäurediäthylester (LEY, HANTZSCH, B. 39, 3155). Aus dem Ammoniumsalz des Nitromalonesters mit Methyljodid und verdünntem Alkohol beim Kochen am Rückflußkühler oder beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° (ULFIANI, R. A. L. [5] 12 I, 441). — Öl. Ist mit Wasserdampf flüchtig (U.).  $K_{p_{10}}$ : 126–127° (L., H.). — Geht beim Erwärmen mit konz. Natriumcarbonatlösung in  $\alpha$ -Nitro-propionsäureäthylester über (L., H.). Liefert in ätherischer Lösung mit Natriumalkoholat das Natriumsalz des  $\alpha$ -Nitro-propionsäureäthylesters (U.).

#### 4. Dicarbonsäuren $C_5H_8O_4$ .

1. **Pentandisäure, Propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure, normale Brenzweinsäure, Glutarsäure**  $C_5H_8O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ . V. Im Waschwasser der rohen Schafwolle

(A. BUISINE, F. BUISINE, *J. Th.* 1888, 160; *C. r.* 107, 789). Im Saft unreifer Zuckerrüben (v. LIPPMANN, *B.* 24, 3301).

B. Beim Behandeln des Trimethylencyanids mit rauchender Salzsäure (REBOUL, *C. r.* 82, 1197; *A. ch.* [5] 14, 501) oder mit Kalilauge (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 341). — Bei 6-stündigem Erhitzen von 10 g Methylendimalonsäureester mit 10 g konz. Salzsäure, die mit 10 cm Wasser verdünnt worden sind, unter Rückfluß (KNOVENAGEL, *B.* 27, 2346). Aus  $\alpha$ -Acet-glutarsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$  und konz. alkoholischem Kali (WISLICHENUS, LIMPACH, *A.* 192, 128). Man verseift  $\alpha$ -Carboxy-glutarsäuretriäthylester mit alkoholischer Kalilauge und kocht die erhaltene sirupöse Säure mit Salzsäure (EMERY, *B.* 24, 283). Aus  $\alpha, \alpha'$ -Dicyan-glutarsäurediäthylester beim Kochen mit konz. Salzsäure (HIGSON, THORPE, *Soc.* 89, 1460). Beim Schmelzen von  $\alpha, \alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 258; PERKIN, *B.* 19, 1055). Beim Kochen von  $\alpha, \alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäuretetraäthylester mit starker Schwefelsäure (DRESSSEL, *A.* 256, 177). — Bei der Oxydation von Sebacinsäure mit Kaliumpermanganat (mit oder ohne  $H_2SO_4$ ) oder mit Salpetersäure (neben Bernsteinsäure und Adipinsäure) (CABETTE, *C. r.* 101, 1500; *Bl.* [2] 45, 270; BÖDTKER, Dissertation [Leipzig 1891], S. 4). Bei der Oxydation der Myristinsäure mit Salpetersäure (D: 1,3) neben anderen Produkten (NÖRDLINGER, *B.* 19, 1898). Bei der Oxydation der Stearinsäure und Ölsäure durch Salpetersäure (D: 1,36) (CABETTE, *C. r.* 102, 692; *Bl.* [2] 46, 65). — Bei der Oxydation von Cyclopentanon mit Salpetersäure, neben Bernsteinsäure (HENTZSCHEL, WISLICHENUS, *A.* 275, 315). Entsteht neben einem Nitrocyclopentan beim Nitrieren der Cyclopentan enthaltenden Fraktion des kaukasischen Erdöles (MARKOWNIKOW, *B.* 30, 975). Bei der Oxydation des Methylcyclopentans mit Salpetersäure, neben Bernsteinsäure (MARKOWNIKOW, *B.* 33, 1909). Bei der Oxydation von Cyclohexanol mit siedender reiner Salpetersäure, neben Adipinsäure, etwas Bernsteinsäure und Oxalsäure (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [4] 3, 439). Bei der Oxydation von Dihydroresorcin mit Kaliumpermanganat, neben Bernsteinsäure (MERLING, *A.* 278, 33). Bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Natriumhypobromit auf 1 Mol.-Gew. Dihydroresorcin, neben Bromoform und Bromdihydroresorcin (VORLÄNDER, KOHLMANN, *B.* 32, 1878). Durch Oxydation von Piperidin mit Wasserstoffsuperoxyd und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit kochendem Barytwasser (WOLFFENSTEIN, *B.* 25, 2777). — Neben Blausäure, Oxalsäure und Glutaminsäure (?), bei der Oxydation des Lysins mit Bariumpermanganat (ZICKGRAF, *B.* 35, 3401). — Beim Behandeln von Glutaconsäure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  mit Natriumamalgam (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 256). Durch Reduktion der  $\alpha$ -Oxy-glutarsäure mit Jodwasserstoffsäure unter Druck bei 120° (DITTMAR, *J. pr.* [2] 5, 338). Aus  $\beta$ -Oxy-glutarsäure und rauchender Jodwasserstoffsäure bei 180° unter Druck (v. PECHMANN, JENISCH, *B.* 24, 3252). Beim Kochen von  $\alpha, \gamma$ -Dioxy-propan- $\alpha, \gamma$ -tricarbonsäure  $HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$  (Syst. No. 267) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (KILIANI, *B.* 18, 640). — In Form des Esters neben Bernsteinsäureester und Adipinsäureester bei der Elektrolyse eines Gemisches von malonäthylestersäurem Kalium und bernsteinäthylestersäurem Kalium (VANZETTI, COFFADORO, *R. A. L.* [5] 12 II, 211).

*Darst.* Man erhitzt 1 Volum Trimethylencyanid  $CH_3(CH_2)_3CN$ , mit  $2\frac{1}{2}$  Volumen rauchender Salzsäure 1–2 Stunden auf 100°, verdunstet im Wasserbade und zieht die Säure mit absolutem Alkohol aus; die alkoholische Lösung wird nach Zusatz von Baryt abdestilliert (Ausbeute: ca. 82%) (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 501). Man kocht 10 g  $\alpha, \alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester mit einer Mischung von 15 ccm konz. Schwefelsäure und 15 ccm Wasser bis zur Beendigung der  $CO_2$ -Entwicklung (Ausbeute fast theoretisch) (DRESSSEL, *A.* 256, 176).

Trennung der Glutarsäure von Bernsteinsäure, Adipinsäure und Pimelinsäure: BOUVEAULT, *Bl.* [3] 19, 562.

Krystalle. *F.*: 97,5° (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 341). Siedet fast unzersetzt bei 302° bis 304° (MA., *A.* 182, 344);  $Kp_{20}$ : 200° (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 357);  $Kp_{10}$ : 195–198° (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 817). — Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther. 1 Tl. Säure löst sich in 1,20 Tln. Wasser von 14° (REBOUL). 100 ccm wäßr. Lösung enthalten bei 0°: 42,9, bei 20°: 63,9, bei 50°: 95,7 und bei 65°: 111,8 Tle. Glutarsäure (LAMOURBOUX, *C. r.* 128, 999). —  $n_D^{20}$ : 1,41878;  $n_D^{25}$ : 1,42793;  $n_D^{30}$ : 1,43545; Molekularefraktion: ELJEMAN, *B.* 12, 275. — Schmelzwärme: HESS, *Ann. d. Physik* [N. F.] 35, 428. Molekulare Verbrennungswärme: 517,2 Cal. (STOEHMANN, *J. pr.* [2] 40, 208). Spezifische Wärme: HESS, *Ann. d. Physik* [N. F.] 35, 425. — Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 58, 601. Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $4,75 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 283),  $4,73 \times 10^{-5}$  (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 194),  $4,71 \times 10^{-5}$  (VOHRMAN, *R.* 23, 277), für die zweite Stufe  $k_2$ :  $2,7 \times 10^{-5}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 237);  $k_2$  bei 25°:  $2,9 \times 10^{-5}$  (CHANDLER, *Am. Soc.* 80, 713). Elektrolytische Dissoziation von glutarsauren Salzen: TOWER, *Am. Soc.* 27, 386. Lösungs- und Neutralisationswärme: MASSOL, *A. ch.* [7] 1, 204. Alkalibindungsvermögen: DEGENER, *C.* 1897 II, 936.

Bei mehrstündigem Erhitzen von Glutarsäure unter 10 mm Druck am Rückflußkühler entsteht Glutarsäureanhydrid (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 817). Glutarsaures Kalium

liefert bei der Elektrolyse mit 10 Volt und  $2-2\frac{1}{2}$  Amp. bei  $-5$  bis  $+5^\circ$  in einer Kohlensäure-Atmosphäre Propylen (VANZETTI, *R. A. L.* [5] 13 II, 112; *G.* 34 II, 511). Die Ester der Glutarsäure lassen sich mit Oxalester durch Natriumalkoholat je nach den Bedingungen zu

Diketopentamethylen-dicarbonssäureestern  $R \cdot O_2C \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot R$  oder zu  $\alpha$ -Oxal-

glutarsäureestern  $R \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CO_2 \cdot R) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot R$  kondensieren (DIECKMANN, *B.* 27, 965; 32, 1930; GAULT, *C. r.* 146, 1113).

$NH_4C_2H_3O_4$  (REBOUL). —  $(NH_4)_2C_2H_3O_4$  (R.). —  $NaC_2H_3O_4 + 2H_2O$  (R.). —  $Na_2C_2H_3O_4 + \frac{1}{2}H_2O$  (R.). —  $KC_2H_3O_4$  (R.). —  $KC_2H_3O_4 + H_2O$  (MASSOL). —  $K_2C_2H_3O_4 + H_2O$  (R.). —  $CuC_2H_3O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Grüne Nadelchen. Sehr wenig löslich in Wasser (R.). —  $Ag_2C_2H_3O_4$ . Nadeln (aus heißem Wasser) (R.). —  $MgC_2H_3O_4 + 3H_2O$  (R.). —  $CaC_2H_3O_4 + 4H_2O$ . Verliert bei  $140^\circ$  3 Mol. Wasser. Löslich in 1,7 Tln. Wasser von  $16^\circ$  (R.). Leichter in kaltem als in heißem Wasser löslich (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 342). —  $BaC_2H_3O_4 + 5H_2O$  bzw.  $5BaC_2H_3O_4 + 25H_2O$ . Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). Verliert bei  $100^\circ$   $\frac{1}{2}$  seines Krystallwassers und erst bei  $140^\circ$  das letzte  $\frac{1}{35}$  (HENTZSCHEL, WISLICIENUS). —  $ZnC_2H_3O_4$ . Nadeln. 1 Tl. Salz löst sich in 102 Tln. Wasser von  $18^\circ$ . Die kalt gesättigte Lösung gibt beim Erhitzen einen körnigen Niederschlag, bestehend aus charakteristischen mikroskopischen, rechteckigen Tafeln mit einspringenden Winkeln an den gegenüberliegenden kleineren Seiten des Rechtecks (MAR., *A.* 182, 342). —  $PbC_2H_3O_4 + H_2O$  (?). Verliert bei  $150^\circ$  nichts an Gewicht. Sehr wenig löslich in kaltem und heißem Wasser (R.). —  $HO \cdot FeC_2H_3O_4$ . Braunroter Niederschlag, amorph, unlöslich in Wasser (SCHOLZ, *M.* 29, 446).

**Dimethylester, Dimethylglutarat**  $C_7H_{12}O_4 = CH_2(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Glutarsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoffgas (MEERBURG, *R.* 18, 373). — Flüssigkeit von schwachem angenehmem Geruch.  $Kp_{13}$ :  $93,5-94,5^\circ$ ;  $Kp_{751,5}$ :  $213,5-214^\circ$ .  $D_4^{25}$ : 1,09337 (M.). — Gibt mit Phenylmagnesiumbromid das Keton  $(C_6H_5)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  und den Ester  $(C_6H_5)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (FECHT, *B.* 41, 2985).

**Monoäthylester, Monoäthylglutarat, Glutaräthylestersäure**  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Glutarsäureanhydrid und absolutem Alkohol in der Kälte (MARKOWNIKOW, *Ж.* 9, 283). Aus Glutarsäureanhydrid bei der Einw. von Natriumäthylat in absolutem Alkohol (MOL, *R.* 26, 379). — Dicker Sirup. Unlöslich in Wasser (MAR.). — Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes entsteht Korksäureäthylester (BROWN, WALKER, *A.* 261, 119). —  $NaC_4H_9O_4$ . Hygroskopische Blättchen. Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol (MOL). — Bariumsalz. Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (MAR.).

**Diäthylester, Diäthylglutarat**  $C_9H_{18}O_4 = CH_2(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Sättigen der alkoholischen Lösung von Glutarsäure mit Chlorwasserstoff (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 505). —  $Kp$ :  $236,5-237^\circ$  (korr.);  $D_4^{25}$ : 1,025 (R.);  $D_4^{25}$ : 1,0382;  $D_4^{25}$ : 1,0284;  $D_4^{25}$ : 1,0204;  $D_4^{25}$ : 1,0167 (PERKIN, *Soc.* 53, 567). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (R.). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 53, 601. Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, *B.* 31, 1846. — Verhalten gegen Natriumäthylat: DIECKMANN, *A.* 317, 48. Gibt beim Erhitzen mit Oxalsäureäthylester und Natriumäthylat auf  $120^\circ$  die Natriumverbindung des

Cyclopentandiondicarbonssäureester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 1353a)

(DIECKMANN, *B.* 27, 966). Kondensiert sich mit Aldehyden (1 und 2 Mol.) in Gegenwart von Natrium oder Natriumäthylat zu Estern der  $\alpha$ -Alkyliden-glutarsäure und der  $\alpha, \alpha'$ -Di-alkylen-glutarsäure (FITTING, BRONNERT, *A.* 262, 336, 346, 357). Verseifung durch Pankreas-saft: MOREL, TERROINE, *C. r.* 149, 237.

**Diisobutylester**  $C_{15}H_{28}O_4 = CH_3[CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus salzsaurem Glutarsäure-bis-iminoisobutyläther  $CH_3[CH_2 \cdot C(NH_2Cl) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$  durch Einw. von Wasser (PINNER, *B.* 23, 2943). — Flüssig.  $Kp$ :  $270^\circ$ .

**Ester des linksdrehenden Methyläthylcarbinol** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{15}H_{28}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . Drehungsvermögen: WALDEN, *Ж.* 30, 779; *C.* 1899 I, 327.

**Glutarsäureanhydrid**  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \end{matrix} O$  s. Syst. No. 2475.

**Anhydrid der Glutaräthylestersäure**  $C_{14}H_{22}O_7 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 12-stündigem Erhitzen von 27 g glutaräthylestersäurem Natrium in 200 ccm trockenem Äther mit 5,69 g Phosphoroxychlorid in 25 ccm Äther auf dem Wasserbade (MOL, *R.* 26, 398). — Krystalle.  $F$ :  $7-8^\circ$ .  $Kp_{15}$ :  $150^\circ$ .  $D_4^{25}$ : 1,1248.  $n_D^{25}$ : 1,44466;  $n_D^{25}$ : 1,44275.

**Saures Succin-glutar-peroxyd**  $C_6 H_{10} O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Glutarsäureanhydrid auf eine Lösung von Succinmonopersäure (CLOVER, HOUGHTON, *Am.* 32, 64). — Krystalle. Schmilzt bei 107° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, schwer in Äther.

**Saures Glutarperoxyd, Glutarsuperoxydsäure**  $C_{10} H_{14} O_8 = HO_2C \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ . B. Aus Glutarsäureanhydrid und 8%iger Wasserstoffsuperoxydlösung in der Kälte (CLOVER, HOUGHTON, *Am.* 32, 65). — F: 108° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, schwer in Äther, sehr schwer in Chloroform, Benzol. — Bei der Zersetzung in siedendem Xylol wird etwas Korksäure gebildet. Wirkt auf Kaliumjodid nur sehr langsam ein.

**Glutarsäuredichlorid, Glutarsäurechlorid, Glutarylchlorid**  $C_5 H_6 O_4 Cl_2 = ClOC \cdot [CH_2]_3 \cdot COCl$ . B. Aus Glutarsäure und  $PCl_5$  (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 504). — Schwere Flüssigkeit von reizendem Geruch. Kp: 216–218° (korr.) (REBOUL); Kp<sub>15</sub>: 100° (MEERBURG, *R.* 18, 373). — Gibt bei der Einw. auf 2 Mol. Natriummalonester symm. Glutaryldimalonester  $(C_5 H_5 \cdot O_2 C)_2 CH \cdot CO \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2 H_5)_2$  (SCHEIBER, LUNGWITZ, *B.* 42, 1322).

**Pentandiamid, Glutarsäurediamid**  $C_5 H_{10} O_2 N_2 = CH_2 (CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus salzsäurem Glutar-bis-iminoisobutyläther  $CH_2 [CH_2 \cdot C(:NH_2Cl) \cdot O \cdot C_4 H_9]_2$  und wäsr. Ammoniak (PINNER, *B.* 23, 2943). Aus Glutarsäurediäthylester oder Glutarsäureimid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (BÖDTKER, Dissertation [Leipzig 1891], S. 9, 11). — Blättchen. F: 175° (HENRY, *C. r.* 100, 943); schmilzt unter Abgabe von  $NH_3$  bei 176° (P.). Löslich bei 10,4° in 14 Tln. Wasser (H.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol; unlöslich in Äther (P.).

**N,N'-Diacetyl-glutarsäurediamid, Glutarsäure-bis-acetylamid**  $C_9 H_{14} O_4 N_2 = CH_2 (CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von salzsäurem Glutarimidin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 145; vgl. *B.* 23, 2944). — Nadeln. F: 210–211°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

**Glutarsäure-bis-iminoisobutyläther**  $C_{11} H_{16} O_4 N_2 = CH_2 [CH_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Trimethyldicyanid und Isobutylalkohol in trockenem Äther (PINNER, *B.* 23, 2942; vgl. auch PINNER, Die Imidoäther, S. 48). — Das Hydrochlorid  $C_{11} H_{16} O_4 N_2 + 2HCl$  bildet Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Zersetzt sich bei 110°, ohne völlig zu schmelzen, unter Rotfärbung in Glutarsäureimid, Ammoniak und Isobutylchlorid, welch letzteres zum Teil sofort mit  $NH_3$  ein Gemisch von salzsauren Isobutylaminen bildet. Gibt mit Wasser Salmiak und Glutarsäurediisobutylester, mit wäsr. Ammoniak Glutarsäurediamid, mit alkoholischem Ammoniak Glutarsäurediamidin-bis-hydrochlorid  $CH_2 [CH_2 \cdot C(:NH) \cdot NH_2]_2 + 2HCl$  und eine Verbindung  $C_{10} H_{11} N_3 + 3H_2O$ . Reagiert mit Äthylamin  $C_2 H_5 \cdot N \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot N \cdot C_2 H_5$  unter Bildung von Diäthylglutarimidin  $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$  (Syst. No. 3201), mit

sek. Aminen unter Bildung von tetrasubstituierten Glutarimidinen  $R_2 N \cdot C \equiv N \cdot C \cdot NR_2$   
 $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH$   
 (Syst. No. 3405).

**Glutarsäureimid**  $CH_2 \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} NH$  s. Syst. No. 3201.

**Pentanitrilsäure, Glutarsäuremononitril,  $\gamma$ -Cyan-buttersäure**  $C_5 H_7 O_2 N = NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen der  $\alpha$ -Oximino-adipinsäure für sich oder mit Essigsäureanhydrid oder durch Kochen genannter Säure mit Wasser (DIECKMANN, *B.* 38, 588). — Zerfließliche Blättchen oder Spieße. F: ca. 45°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Lignoïn. Gibt mit Hydroxylamin u. a. Glutarimidoxim (Syst. No. 3201) und, mit Wasser auf 190° erhitzt, Glutarimid (Syst. No. 3201). — Kupfersalz. Tiefblaue Kryställchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Silbersalz. Niederschlag aus Wasser, verharzt beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser. — Bariumsalz. Krystalle, die durch Feuchtigkeit schon an der Luft gummiartige Konsistenz annehmen.

**Glutarsäure-äthylester-nitril,  $\gamma$ -Cyan-buttersäure-äthylester**  $C_7 H_{11} O_2 N = NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ . B. Aus  $\gamma$ -Brom-buttersäureäthylester und Cyankalium (HENRY, *Bull. Acad. Royale de Belgique* [3] 18, 173). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 245°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0062.

**Pentanamidnitril, Glutarsäure-amid-nitril,  $\gamma$ -Cyan-buttersäure-amid**  $C_5 H_9 ON_2 = NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus  $\gamma$ -Cyan-buttersäureäthylester und wäsr. Ammoniak (HENRY, *Bull. Acad. Royale de Belgique* [3] 18, 176). — Blättchen. Schmilzt im geschlossenen Rohr bei 69–70°.

**Pentandinitril, Glutarsäuredinitril, Glutarsäurenitril, Trimethylenendicyanid, Trimethylenecyanid**  $C_5H_4N_6 = NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus Trimethylenbromid, reinem Cyankalium und Alkohol (HENRY, *C. r.* 100, 742; *Bl.* [2] 43, 618). Durch Einw. von heißem Wasser auf  $\alpha,\alpha'$ -Dioximino-pimelinsäure bezw. durch Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid auf  $\alpha,\alpha'$ -Diketo-pimelinsäure in der Siedehitze (BLAISE, GAULT, *Bl.* [4] 1, 84). — Zähflüssigkeit von bitter-süßlichem Geschmack (H., *C. r.* 100, 743). Erstarrt im Kältemischung aus Kohlendioxyd und Äther zu einer krystallinischen Masse, die bei  $-29^\circ$  schmilzt (H., *C.* 1901 II, 807).  $Kp_{10}$ :  $142^\circ$ ;  $Kp_{15}$ :  $149^\circ$ ;  $Kp_{50}$ :  $181,5^\circ$ ;  $Kp_{100}$ :  $203^\circ$  (korr.) (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 817);  $Kp_{25}$ :  $162^\circ$  (BL., G.);  $Kp_{61}$ :  $281^\circ$  (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 18, 135);  $Kp$ :  $274^\circ$  (HENRY, *C. r.* 100, 743; *Bl.* [2] 43, 618);  $Kp$ :  $285-287,4^\circ$  (korr.) (PERKIN, *Soc.* 55, 702).  $D_4^4$ : 1,0031;  $D_5^4$ : 0,9952;  $D_2^{20}$ : 0,9894 (P.);  $D^{20}$ : 0,9888 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293);  $D^{11}$ : 0,9961 (HENRY, *C. r.* 100, 743; *Bl.* [2] 43, 618). Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform; unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff (H., *C. r.* 100, 742; *Bl.* [2] 43, 618).  $n_D^{20}$ : 1,4365 (GL.). Molekularrefraktion und -dispersion: GL. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 699,55 Cal., bei konstantem Druck: 699,8 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 18, 135). — Gibt mit Zink und Salzsäure in Äther Pentamethylen-diamin (LADENBURG, *B.* 18, 1151), mit Natrium und Alkohol Pentamethylen-diamin und Piperidin (L., *B.* 18, 2957; 19, 780). Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Wasser und  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Schwefelsäure auf  $180-200^\circ$  als Hauptprodukt Glutarimid (BOGERT, ECCLES, *Am. Soc.* 24, 25). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin bei  $60-70^\circ$  Glutarsäure-bis-amidoxim und Glutarsäureimiddioxim; mit 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin entsteht in der Kälte eine Verbindung  $C_5H_4ON_4$  (s. u.) neben geringen Mengen von Glutarsäureimiddioxim (BIEDERMANN, *B.* 22, 2967). Löst sich leicht in rauchender Salzsäure, worauf energische Verseifung eintritt (H., *C. r.* 100, 743). Gibt mit Oxalsäurediäthylester und Natrium  $\alpha$ -Keto- $\beta$ , $\beta$ -dicyanvaleriansäureester (MICHAEL, *Am.* 30, 161).

Verbindung  $C_5H_4ON_4$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Trimethylenendicyanid und 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin, gelöst in kaltem verdünntem Alkohol (BIEDERMANN, *B.* 22, 2972). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). *F.*:  $103^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol. Löst sich in Säuren, aber nicht in Alkalien. Die wäßr. Lösung wird durch  $FeCl_3$  rot gefärbt. Erzeugt in FEHLINGScher Lösung keinen Niederschlag.

**Pentandiamidin, Glutarsäurediamidin, Glutardiamidin**  $C_5H_{12}N_4 = CH_2[CH_2 \cdot C(NH) \cdot NH_2]_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei mehrtägigem Stehen von salzsauren Glutarsäure-bis-iminoalkyläthern mit alkoholischem Ammoniak neben einer Verbindung  $C_{10}H_{22}N_7 + 3HCl$  (PINNER, *B.* 23, 2943; vgl. auch P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 143). — Hydrochlorid  $C_5H_{12}N_4 + 2HCl + 2H_2O$ . Rhomben. Schmilzt wasserhaltig bei  $79^\circ$ , wasserfrei bei  $189^\circ$ . Äußerst löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Gibt beim Kochen mit Natriumacetat + Essigsäureanhydrid Diacetylglutarsäurediamid  $CH_2[CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3]_2 = C_8H_{16}N_4 + 2HCl + PtCl_4$ . Flache gelbe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei  $214^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser.

**Pentandiamidoxim, Glutarsäure-bis-amidoxim**  $C_5H_{12}O_2N_4 = CH_2[CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot NH_2]_2$ . *B.* Entsteht, neben Glutarsäureimiddioxim (Syst. No. 3201), bei 10-stündigem Erhitzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Trimethylenendicyanid und 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin in verdünntem Alkohol auf  $60-70^\circ$  (BIEDERMANN, *B.* 22, 2967). Beim Eindampfen scheidet sich zuerst das Glutarsäure-bis-amidoxim aus. Man filtriert, verdampft das Filtrat zur Trockne und zieht den Trockenrückstand mit siedendem Wasser aus; beim Erkalten scheidet sich noch Glutarsäure-bis-amidoxim aus. — Glänzende Prismen mit  $1H_2O$  (aus Wasser). *F.*:  $233^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Äther und Chloroform, schwer in Ligroin und Benzol.

**O,O'-Diacetyl-glutarsäure-bis-amidoxim**  $C_8H_{16}O_4N_4 = CH_2[CH_2 \cdot C(N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH_2]_2$ . *B.* Beim Übergießen von Glutarsäure-bis-amidoxim mit Essigsäureanhydrid (BIEDERMANN, *B.* 22, 2969). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). *F.*:  $115^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

**Glutarsäuredihydrazid**  $C_5H_{12}O_2N_4 = CH_2(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$ . *B.* Aus Glutarsäurediäthylester durch Eintragen in  $2\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. siedendes Hydrazinhydrat (CURTIUS, CLEMM, *J. pr.* [2] 62, 194). — Blätter (aus verdünntem Alkohol). *F.*:  $176^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Reduziert Silberlösung in der Kälte, FEHLINGSche Lösung beim Erwärmen.

**Glutarsäurediazid**  $C_5H_8O_2N_4 = CH_2(CH_2 \cdot CO \cdot N_3)_2$ . *B.* Aus dem Hydrochlorid des Glutarsäuredihydrazids in Wasser durch Natriumnitrit in Gegenwart von Äther (CURTIUS, CLEMM, *J. pr.* [2] 62, 196). — Helles, leicht bewegliches, stechend riechendes Öl. Explodiert

beim Erhitzen, auch unter Wasser, sehr heftig. — Liefert mit Alkohol Trimethylendiurethan  $CH_3(CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ .

**3-Chlor-pentandisäure,  $\alpha$ -Chlor-glutarsäure**  $C_5H_8O_4Cl = HO_2C \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Amino-glutarsäure-Hydrochlorid in konz. Salzsäure durch Einw. von Natriumnitrit (JOCHM, H. 31, 124). — Krystalle (aus trockenem Äther). Sintert bei 97°, schmilzt bei 100°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton; unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin. — Beim Stehen in wäßr. Lösung bei 40–50° entsteht  $\alpha$ -Oxy-glutarsäure. Bildet in Wasser leicht zersetzbare Salze. —  $CuC_2H_3O_4Cl$ . —  $BaC_2H_3O_4Cl$ .

**Diäthylester**  $C_5H_{10}O_4Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssigkeit von angenehmem Geruch.  $Kp_{15}$ : 140°–145°;  $Kp$ : 245° (korr.) (Zers.).  $D_{20}^{25}$ : 1,14. Ist gegen Wasser beständiger als die  $\alpha$ -Chlor-glutarsäure (JOCHM, H. 31, 126).

**2.2.3.4.4-Pentachlor-pentandisäure,  $\alpha,\alpha,\beta,\alpha',\alpha'$ -Pentachlor-glutarsäure**  $C_5H_2O_4Cl_5 = HO_2C \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Stehen von  $\gamma$ -Trichloracetyl- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -pentachlor-buttersäure mit einer wäßr. 10%igen Sodalösung unter Chloroformabspaltung (ZINCKE, B. 25, 2226). Entsteht auch aus der  $\gamma$ -Dichlorbromacetyl- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -pentachlor-buttersäure und Soda (Z.). — Nadeln mit  $H_2O$ . Die bei 100° entwässerte Säure schmilzt bei 165°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

**Dimethylester**  $C_5H_8O_4Cl_5 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus verdünntem Methylalkohol). F: 61–62° (ZINCKE, B. 25, 2226).

**$\alpha$ -Brom-glutarsäure-diäthylester**  $C_5H_{10}O_4Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man bromiert Glutarsäureanhydrid und gießt in Alkohol (BOWTELL, PERKIN, P. Ch. S. No. 216). Man erhitzt 5 g Glutarsäure und 16 g Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad, erhitzt das Produkt mit 6,5 g Brom und gießt in Alkohol (PERKIN, TATTERSALL, Soc. 87, 366). — Öl.  $Kp_{35}$ : 165–170° (B., P.). — Liefert bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2).

**3-Brom-pentandisäure,  $\beta$ -Brom-glutarsäure**  $C_5H_8O_4Br = CHBr(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Durch Erhitzen von  $\beta$ -Oxy-glutarsäure mit gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (WISLICENUS, B. 32, 2047). Glutaconsäure wird mit der 3–4-fachen Gewichtsmenge bei 0° gesättigter wäßr. Bromwasserstoffsäure im Einschlußrohr auf 40° erwärmt (SEMENOW, H. 31, 389; C. 1899 II, 28). — Krystallisiert wasserhaltig. Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz: 139–140° (S.), 137° (W.). — Liefert beim Erwärmen der neutralen Lösung ihres Natriumsalzes Vinyllessigsäure (W.). Liefert, mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Sodalösung gekocht,  $\beta$ -Oxy-glutarsäure und Vinyllessigsäure (S.).

**2.4-Dibrom-pentandisäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-glutarsäure**  $C_5H_6O_4Br_2 = HO_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ .

a) **Meso- $\alpha,\alpha'$ -dibrom-glutarsäure**  $C_5H_6O_4Br_2 = CH_2(CHBr \cdot CO_2H)_2$ . B. Durch Bromierung der Glutarsäure (5 g) mit Phosphor (1,2 g) und Brom (25 g) (AUWERS, BERNHARDI, B. 24, 2230). Aus dem beim Erhitzen von  $\alpha$ -Oxy-glutarsäure auf 100° entstehenden Gemisch (5 g) bei 4–5-stündigem Erhitzen mit einer Lösung von 2,1 ccm Brom in 10,15 ccm Kohlenstofftetrachlorid auf 135–140° (PAOLINI, G. 32 I, 408). Aus cis-3.5-Dibrom-cyclopentandiol-(1.2) durch Oxydation mit Chromsäure (THIELE, A. 314, 309). — Prismen (aus Äther). F: 169–170° (A., B.). Löslich in Wasser, Äther, Eisessig; fast unlöslich in Chloroform, Benzol, Ligroin (A., B.). — Gibt bei der Reduktion Glutarsäure (TH.).

**Diäthylester**  $C_5H_{10}O_4Br_2 = CH_2(CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .  $Kp_{21}$ : 160° (AUWERS, BERNHARDI, B. 24, 2229).

b) **Racemische  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-glutarsäure**  $C_5H_6O_4Br_2 = HO_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Man trägt 7,2 g trans-3.5-Dibrom-cyclopentandiol-(1.2) bei 15–20° in eine Lösung von 40 g Chromsäure in 50 ccm Wasser und 7 ccm Schwefelsäure ein (THIELE, A. 314, 305). — Nadeln oder Blättchen. F: 142–143° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, sehr wenig in Benzol und Toluol. Die wäßr. Lösung ist stark sauer. — Gibt mit Silbernitrat sofort eine gelbliche Fällung, bei Gegenwart von Salpetersäure fällt erst nach einigen Minuten Bromsilber aus. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure Glutarsäure.

**x.x-Dibrom-glutarsäure**  $C_5H_6O_4Br_2$ . B. Durch Erhitzen von 7,2 g Glutarsäure mit 18 g Brom und 15 ccm Wasser auf 100° neben  $CO_2$ , Dibrombernsteinsäure und Tetrabromäthylen (REBOUL, BOURGOIN, Bl. [2] 27, 348). — F: 101–102°.

**2. Methylbutandisäuren, Propan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäuren, Methylbernsteinsäuren, Brenzweinsäuren**  $C_4H_6O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) **Rechtsdrehende** oder **d-Brenzweinsäure**  $C_5H_8O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man führt die dl-Brenzweinsäure mittels Strychnins in das saure Strychninsalz über, krystallisiert das Salz wiederholt um und regeneriert aus dem schwerer löslichen Salz der d-Säure die freie Säure (LADENBURG, B. 28, 1170). Entsteht unter teilweiser Racemisierung bei der Oxydation von gewöhnlichem Menthon durch Kaliumpermanganatlösung neben  $\beta$ -Methyl-adipinsäure und anderen Produkten (MARKOWNIKOW, C. 1903 II, 288). — F: 115° (L., B. 28, 1170).  $[\alpha]_D^{25} = +9,89^\circ$  in 18,66–29,27%iger wäbr. Lösung (L., B. 29, 1254).

b) **Links-drehende** oder **l-Brenzweinsäure**  $C_5H_8O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Läßt sich in nicht einheitlicher Form aus den Mutterlaugen des sauren Strychninsalzes der d-Brenzweinsäure (s. o.) gewinnen (LADENBURG, B. 28, 1171). Entsteht unter teilweiser Racemisierung beim Erwärmen von linksdrehender Propan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure in wäbr. Lösung im Wasserbade (E. FISCHER, FLATAU, A. 365, 18). — Krystalle (aus Äther + Benzol). Schmilzt nicht ganz konstant gegen 102° (E. F., F.).  $[\alpha]_D^{25} = -7,9^\circ$  (in Wasser; 0,1604 g Substanz gelöst zu 1,5978 g) (E. F., F.).

c) **dl-Brenzweinsäure**  $C_5H_8O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Destillation von Glycerinsäure (MOLDENHAUER, A. 131, 340). Beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (DE CLERMONT, B. 6, 72) oder 120° (WOLFF, A. 317, 24). Bei der trocknen Destillation der Weinsäure, Traubensäure und des Weinsteins (FOURCOY, VAUQUELIN, A. ch. [1] 35, 164; 64, 42; ROSE, Gehlens Journ. f. Chemie u. Phys. 3, 598). Aus Weinsäure (oder Traubensäure) und konz. Salzsäure bei 180° (GEUTHER, RIEMANN, Z. 1869, 318). — Beim Erwärmen von  $\beta$ -Cyan-buttersäureäthylester mit Barytwasser auf dem Wasserbade (BREDT, KALLEN, A. 293, 350). Man erhitzt 1,2-Dibrom-propan mit 2 Mol.-Gew. Kaliumcyanid und Alkohol auf dem Wasserbade und verseift das erhaltene Dinitril durch Erwärmen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (SIMPSON, A. 121, 161; vgl. dazu EULER, B. 28, 2953). Bei 4-wöchigem Stehen von Allylchlorid mit 1 Volum Äthylalkohol, 1 Volum Wasser und etwas mehr als der äquivalenten Menge Kaliumcyanid, neben  $\beta$ -Äthoxy-butyronitril, Propylendicyanid und Triallylamin (PINNER, B. 12, 2053; vgl. dazu EULER, B. 28, 2953). Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Allyljodid mit 2 Mol.-Gew. Kaliumcyanid und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° und kocht die von Kaliumjodid abfiltrierte Lösung der Nitrile unter Zusatz von Kaliumhydroxyd (CLAUS, A. 191, 37; vgl. dazu EULER, B. 28, 2953). — Bei der Reduktion von Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure in Wasser mit Natriumamalgam (KEKULÉ, A. Spl. 1, 338; Spl. 2, 95). Durch Reduktion von Citraconsäure mit Titansesquisulfat (KNECHT, B. 36, 168). Durch Reduktion von Citraconsäureanhydrid mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel (ELJKMAN, C. 1907 I, 1617). Beim Erhitzen von Mesaconsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 140–160° (KEKULÉ, A. Spl. 2, 100). Beim Erhitzen von Itaconsäure mit einem Überschuß von Jodwasserstoffsäure (SWARTS, Z. 1866, 723). — Beim Erhitzen von Ketovalerolacton-

carbonsäure  $OC-CH_3$   
 $OC \cdot O \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$  mit konz. Salzsäure oder Wasser auf 120° (WOLFF, A. 317, 23; DE JONG, R. 21, 198). Durch Schmelzen von Propan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure (BISCHOFF, GUTZEIT, B. 14, 615). Beim Kochen von  $\alpha,\beta$ -Dicyan-buttersäureäthylester mit konz. Salzsäure (HIGSON, THORPE, Soc. 89, 1463). Durch 4–6-stündiges Kochen von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester mit starker Salzsäure (BONE, SPRANKLING, Soc. 75, 856). Beim Kochen von asymm. Methyl-acetyl-bernsteinsäurediäthylester  $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit konz. alkoholischer Kalilauge (KRESSNER, A. 192, 138). Beim Kochen von symm. Methyl-acetyl-bernsteinsäurediäthylester  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit konz. Kalilauge (CONRAD, A. 188, 227). — Bei der Zersetzung der Methyl-

methronsäure  $HO_2C \cdot C-CH$   
 $H_3C \cdot C \cdot O \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2595) durch Bromwasser (TREFI-LIEW, MANGUBI, Z. 41, 879; C. 1909 II, 1874). Bei der Oxydation von rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (Syst. No. 612) (MARKOWNIKOW, A. 336, 307). — Beim Schmelzen von Gummigutt mit Ätzkali (HLASIWETZ, BARTH, A. 138, 73).

**Darst.** 400 g Weinsäure werden 15–20 Minuten lang geschmolzen, dann stärker erhitzt, bis saure Dämpfe entweichen; die geschmolzene Masse wird mit 400 g heißem Bimsteinpulver gemengt, die erkaltete Schmelze grob zerkleinert und aus einer zu  $\frac{3}{4}$  gefüllten Retorte anfangs langsam (im ganzen 8–9 Stunden lang) destilliert (BÉCHAMP, Z. 1870, 371; C. r. 70, 1000). Das Destillat löst man in 3–4 Volum Wasser, filtriert und verdunstet im Wasserbade, wobei man sofort die Brenzweinsäure krystallisiert erhält. Aus der Mutterlauge der Säure stellt man das in kaltem Wasser schwer lösliche saure Kaliumsalz dar, das man aus schwachem Alkohol umkrystallisiert; dieses Salz gibt beim Behandeln mit Schwefelsäure und Äther die freie Brenzweinsäure (BOURGOIN, A. ch. [5] 12, 419). — 100 Tle. Weinsäure

werden mit 100 Tln. Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt und die Lösung über freiem Feuer zum Sirup eingedampft; bei mehrtägigem Stehen krystallisiert die Brenzweinsäure aus (SACC, Z. 1870, 432; C. r. 70, 1191).

Triklone (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 94, 519; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 405) Prismen. F: 112,5° (BÖTTINGER, B. 11, 1352), 112° (MOLDENHAUER, A. 181, 340), 111° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 75, 860). D: 1,4105 (SCHÖRÖDER, B. 13, 1072). — Löslich in 1,5 Tln. Wasser von 20° (ARFFE, A. 66, 76). Lösungswärme: TANATAR, *JK.* 23, 249. Leicht löslich in Alkohol und Äther (A.). 100 Tle. kaltes Chloroform lösen bei Zimmertemperatur 0,35 Tle. Brenzweinsäure (HJELT, B. 26, 1926). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* 63, 1428. — Molekulare Verbrennungswärme: 519,4 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 23, 198), 515,2 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, J. pr. [2] 40, 209). Spezifische Wärme: HESS, *Ann. d. Physik* [N. F.] 35, 425. — Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 8, 331. Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $8,6 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 285), bei 23°:  $8,54 \times 10^{-5}$  (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 75, 863). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die zweite Stufe  $k_2$ :  $1,6 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 233). Grad der Farbveränderung von Methylorangefärbung durch Brenzweinsäure als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* 57, 159. Neutralisationswärme: TANATAR, *JK.* 23, 249; MASSOL, A. ch. [7] 1, 205.

Brenzweinsäure läßt sich durch Krystallisieren der sauren Strychninsalze in zwei optisch aktive Säuren (S. 637) zerlegen (LADENBURG, B. 28, 1170; 29, 1254). Versuch zur Aktivierung durch Veresterung des Silberosalzes mit einer ungenügenden Menge l-Amyljodid: WALDEN, B. 32, 2704.

Brenzweinsäure geht beim Erhitzen auf 200° unter Abspaltung von Wasser in Brenzweinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) über (MARKOWNIKOW, A. 182, 328); dieses entsteht auch beim Erwärmen der Säure mit  $P_2S_5$  (BÖTTINGER, B. 11, 1352) oder mit Acetylchlorid (PERKIN, *Soc.* 53, 564). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf etwa 300° zersetzt sich Brenzweinsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, C. r. 136, 817). Beim Erhitzen mit Glycerin auf etwa 300° entwickelt Brenzweinsäure nur Spuren von Kohlendioxyd (OE. DE CO., R., C. r. 136, 817). Brenzweinsäure zerfällt in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Uranoxyd im Sonnenlicht in Kohlendioxyd, Buttersäure und etwas Propan (SEEKAMP, A. 133, 254). Bei Elektrolyse von brenzweinsäurem Kalium entstehen Propylen, Propylalkohol und Isopropylalkohol (PETERSEN, *Ph. Ch.* 33, 703). Brenzweinsäure wird beim Erhitzen mit grob gepulvertem Bimsstein unter Luftzutritt auf hohe Temperatur zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert (OECHSNER DE CONINCK, C. 1903 II, 712). Beim Erhitzen von 1 Tl. Brenzweinsäure mit 2,4 Tln. Brom und 1 Tl. Wasser auf 120° entsteht Bromcitronensäureanhydrid  $C_5H_4O_3Br$  (LAGERMARK, Z. 1870, 299; BOURGOIN, *Bl.* [2] 26, 99; A. ch. [5] 12, 421; FITTIG, KRUSEMARK, A. 206, 18). Erhitzt man 1 Tl. Brenzweinsäure mit 4,6 Tln. Brom und 8 Tln. Wasser auf 130–132°, so erhält man Kohlensäure und 1.1.1.2-Tetrabromäthan (?) (BOURGOIN, A. ch. [5] 12, 427). Bei der Destillation von brenzweinsäurem Natrium mit Phosphortrisulfid entsteht 3-Methyl-thiophen (VOLHARD, ERDMANN, B. 18, 455). — Kondensation mit Aldehyden zu Homologen der Paraconsäure durch Erhitzen von brenzweinsäurem Natrium mit Aldehyden und Essigsäureanhydrid: FITTIG, A. 255, 5, 108, 126, 257; Kondensation mit Salicylaldehyd: F., A. 255, 7, 285.

$NH_4C_2H_3O_4$  (ARFFE, A. 66, 79; 87, 228; *Gm.* 2, 598; KEKULÉ, A. *Spl.* 1, 344; GEUTHER, RIEMANN, Z. 1869, 318). Monoklin (RAMMELSBERG, J. 1855, 478; *Ann. d. Physik* 94, 520). —  $(NH_4)_2C_2H_3O_4$ . Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (A., A. 87, 229). Geht beim Stehen im Vakuum in das saure Ammoniumsalz über (KEKULÉ, A. *Spl.* 1, 343). —  $NaC_2H_3O_4$  (A., A. 66, 79; *Gm.* 2, 599). —  $Na_2C_2H_3O_4 + 6H_2O$  (A., A. 66, 80; *Gm.* 2, 599). Blätter (HLASIWETZ, BARTH, A. 138, 74). Nadelchen (SCHLOSSBERG, B. 33, 1085). 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 20° 39,726 g Salz (SCHLOSSBERG). Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 106. —  $K_2C_2H_3O_4$  (A., A. 66, 79; *Gm.* 2, 599). Monoklin (RAMMELSBERG, J. 1855, 478; *Ann. d. Physik* 94, 519). —  $K_2C_2H_3O_4 + H_2O$  (A., A. 66, 80; *Gm.* 2, 598). 100 Tle. Wasser von 20° lösen 50,33 Tle. Salz (SCHLOSSBERG, B. 33, 1085). Spurenweise in Alkohol löslich (CLAUS, A. 191, 42). —  $Cu_2C_2H_3O_4 + 2H_2O$  (A., A. 66, 80; *Gm.* 2, 607). —  $Ag_2C_2H_3O_4$  (A., A. 66, 80; *Gm.* 2, 609). Prismen (aus ammoniakhaltigem Wasser) (KEKULÉ, A. *Spl.* 1, 345). —  $Be_2C_2H_3O_4 + 3C_2H_5O_4$  (A., A. 66, 79; *Gm.* 2, 602). —  $Be_2C_2H_3O_4$  (A., *Gm.* 2, 602). —  $MgC_2H_3O_4 + 6H_2O$  (A., A. 66, 80; *Gm.* 2, 601). Rhombisch (RAMMELSBERG, *Ann. d. Physik* 94, 520). —  $Ca(C_2H_3O_4)_2 + 4C_2H_5O_4 + 2H_2O$  (A., A. 66, 79; *Gm.* 2, 601). —  $CaC_2H_3O_4 + 2H_2O$ . Krystalle (A., A. 66, 80; *Gm.* 2, 601; KEKULÉ, A. *Spl.* 1, 344; HLASIWETZ, BARTH, A. 138, 74). Löslich in etwa 100 Tln. kochendem Wasser (A., *Gm.* 2, 601). —  $CaC_2H_3O_4 + 3H_2O$ . Verliert bei 100° 1 Mol. Wasser. Wird bei 140–150° wasserfrei (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 75, 860). —  $Sr(C_2H_3O_4)_2 + 2H_2O$ . Blättchen (A., A. 66, 79; *Gm.* 2, 600). —  $SrC_2H_3O_4 + H_2O$ . In Wasser leicht lösliche Säulen (A., A. 66, 80; *Gm.* 2, 600). —  $SrC_2H_3O_4 + 2H_2O$ . Säulen. Schwer löslich in Wasser (GRUNER, *Gm.* 2, 600). —  $Ba(C_2H_3O_4)_2 + 2H_2O$ . Nadeln (A., A. 66, 79; *Gm.* 2, 600). —  $Ba(C_2H_3O_4)_2 +$

$3\text{H}_2\text{O}$  (GEUTHER, RIEMANN, *Z.* 1869, 318). —  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (GEU., RIE., *Z.* 1869, 318). —  $\text{BaC}_5\text{H}_7\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (A., A. 66, 80; *Gm.* 2, 599). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (GEU., RIE., *Z.* 1869, 318). —  $\text{ZnC}_5\text{H}_7\text{O}_4$ . Pulver (A., A. 66, 80; *Gm.* 2, 603). —  $\text{ZnC}_5\text{H}_7\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (A., A. 66, 80; *Gm.* 2, 603). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{CdC}_5\text{H}_7\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (A., *Gm.* 2, 604). —  $\text{CdC}_5\text{H}_7\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (A., *Gm.* 2, 604). —  $\text{OAl}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2$ . Niederschlag (A., *Gm.* 2, 602). —  $\text{PbC}_5\text{H}_7\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (A., A. 66, 80; *Gm.* 2, 605). —  $\text{PbC}_5\text{H}_7\text{O}_4 + \text{PbO}$  (A., *Gm.* 2, 604). —  $\text{PbC}_5\text{H}_7\text{O}_4 + 2\text{PbO}$  (A., *Gm.* 2, 604). —  $\text{Bi}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (A., A. 66, 80; *Gm.* 2, 603). —  $2\text{UO}_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4) + \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (A., *Gm.* 2, 602). —  $\text{MnC}_5\text{H}_7\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (A., *Gm.* 2, 603). — Eisenoxydsalze: A., *Gm.* 2, 605. —  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)_2 + 2\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch (A., *Gm.* 2, 607). —  $\text{NiC}_5\text{H}_7\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver (A., *Gm.* 2, 607).

**Monomethylester der Brenzweinsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Kochen von Brenzweinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) mit Methylalkohol (BRÜHL, *B.* 26, 336; *J. pr.* [2] 47, 278; BONE, SUDBOROUGH, SPRANKLING, *Soc.* 85, 542). Als Natriumsalz beim Eintragen von Natrium in eine methylalkoholische Lösung des Anhydrids (Br.). Durch teilweise Verseifung von Brenzweinsäuredimethylester mit methylalkoholischer Kalilauge (Bo., Su., Sp.). Durch teilweise Veresterung von Brenzweinsäure mittels methylalkoholischer Salzsäure (Bo., Su., Sp.). — Flüssig.  $\text{Kp}_{20}$ : 163–153,5° (Br.);  $\text{Kp}_{11}$ : 140° (Bo., Su., Sp.).  $D_{20}^{25}$ : 1,1436 (Br.). Leicht löslich in Wasser, sowie in den üblichen organischen Lösungsmitteln (Br.; Bo., Su., Sp.).  $n_D^{20}$ : 1,43006;  $n_D^{25}$ : 1,43230;  $n_D^{30}$ : 1,44195 (Br.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,80 \times 10^{-4}$  (Bo., Su., Sp.). — Wird durch Wasser ziemlich rasch, durch Alkalilauge fast augenblicklich verseift (Br.). Ist gegen konz. Salzsäure beständig (Br.). Geschwindigkeit der Veresterung mittels methylalkoholischer Salzsäure bei 15°: Bo., Su., Sp., *Soc.* 85, 541 Anm., 543. Bei der Einw. von Äthyljodid und Alkoholat entsteht nicht der Methyläthylester, sondern der Diäthylester (Br.). —  $\text{AgC}_8\text{H}_9\text{O}_4$  (Bo., Su., Sp., *Soc.* 85, 542).

**Dimethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Neben dem Monomethylester beim Sättigen einer Lösung von Brenzweinsäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (BRÜHL, *B.* 26, 338; *J. pr.* [2] 47, 275; MEERBURG, *R.* 18, 369). — Angenehm riechendes Öl. Erstarrt unterhalb –80° glasartig (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 233).  $\text{Kp}_{750}$ : 197° (korr.);  $\text{Kp}_{20}$ : 101° (Br.);  $\text{Kp}_{750}$ : 197,5–198°;  $\text{Kp}_{20}$ : 99,5–100° (M.);  $\text{Kp}$ : 197–198° (BONE, SUDBOROUGH, SPRANKLING, *Soc.* 85, 543).  $D_{20}^{25}$ : 1,0692 (Br., *J. pr.* [2] 47, 276);  $D_{20}^{30}$ : 1,07872 (M.).  $n_D^{20}$ : 1,42042 (Br., *J. pr.* [2] 47, 276).

**Monoäthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Kochen von Brenzweinsäureanhydrid mit Äthylalkohol (BRÜHL, *B.* 26, 339; *J. pr.* [2] 47, 280). — Dickes Öl.  $\text{Kp}_{20}$ : 160–161°;  $D_{20}^{25}$ : 1,0982 (Br., *J. pr.* [2] 47, 280).  $n_D^{20}$ : 1,42899;  $n_D^{25}$ : 1,43121 (Br., *J. pr.* [2] 47, 280).

**Methyl-äthyl-ester**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Erhitzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. des Monoäthylesters in Methylalkohol mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid und 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf 120–130° (BRÜHL, *B.* 26, 341; *J. pr.* [2] 47, 287). Aus Brenzweinsäureanhydrid, Natriumäthylat und Methyljodid in äthylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr bei 100° (Br., *J. pr.* [2] 47, 289). — Ätherisch riechendes Öl.  $\text{Kp}_{750}$ : 198–199°;  $\text{Kp}_{20}$ : 101–102°;  $D_{20}^{25}$ : 1,0391;  $n_D^{20}$ : 1,41747;  $n_D^{25}$ : 1,41952 (Br., *J. pr.* [2] 47, 288).

**Diäthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Brenzweinsäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (PERKIN, *Soc.* 45, 516; BRÜHL, *B.* 26, 338; *J. pr.* [2] 47, 277). — Flüssig. Erstarrt unterhalb –80° glasartig (v. SCHNEIDER, *Ph. Ch.* 22, 233).  $\text{Kp}_{750}$ : 218° (MALAGUTI, *A.* 25, 274);  $\text{Kp}$ : 217,5–218,5° (PERKIN, *Soc.* 45, 516);  $\text{Kp}_{20}$ : 218° (korr.);  $\text{Kp}_{20}$ : 125° (Br.).  $D_{20}^{25}$ : 1,01885;  $D_{20}^{30}$ : 1,01126 (P.);  $D_{20}^{35}$ : 1,0123 (Br.).  $n_D^{20}$ : 1,41782;  $n_D^{25}$ : 1,41984;  $n_D^{30}$ : 1,42914 (Br.). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576. — Gibt bei monatelangem Stehen mit Ameisensäureäthylester und alkoholfreiem Natriumäthylat in ätherischer Lösung Oxymethylenbrenzweinsäurediäthylester  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 292) und Formylbrenzweinsäurediäthylester  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CHO}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 292) (FICHTER, RUDIN, *B.* 37, 1611). Liefert mit Benzophenon und Natriumäthylat Methyl-diphenyl-itaconsäuremonoäthylester  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (STOBBE, *B.* 28, 3193; STOBBE, NOETZEL, *B.* 39, 1070), mit Fluorenon und Natriumäthylat Methyl-biphenyl-itaconsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{C} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (STOBBE, GOLLÜCKE, *B.* 39, 1068).

**Di-akt.-amylester** (vgl. Bd. I, S. 385)  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}[\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5] \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Brenzweinsäure und akt. Amylalkohol mittels Chlor-

wasserstoffs (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 576). —  $Kp_{15}$ :  $172^\circ$  (korr.) (W., *Ph. Ch.* 20, 577).  $D_{20}^{25}$ : 0,9529 (W., *Ph. Ch.* 20, 577).  $n_D^{25}$ : 1,4352 (W., *Ph. Ch.* 20, 577).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+3,67^\circ$  (W., *Ph. Ch.* 20, 577). Rotationsdispersion: W., *Ph. Ch.* 55, 13.

Dichlorid, Brenzweinsäurechlorid  $C_4H_4O_4Cl_2 = CH_2 \cdot CH(COCl) \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus Brenzweinsäure und Phosphorpentachlorid (HJELT, *B.* 16, 2624). — Flüssig.  $Kp$ :  $190^\circ$  bis  $195^\circ$  (HJELT);  $Kp_{15}$ :  $87^\circ$  (MEERBURG, *R.* 18, 370). — Liefert mit Natriumamalgam und Eisessig  $\alpha$ -Methyl-butylolacton  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle O$  (H., *B.* 16, 2624; FICHTER, HERBRAND, *B.* 29, 1193, 1194).

Diamid, Brenzweinsäureamid  $C_4H_{10}O_4N_2 = CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Brenzweinsäureester und konz. wäbr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (WEIDEL, ROITNER, *M.* 17, 184). —  $F$ :  $225^\circ$ . — Beim Behandeln mit Kaliumhypobromit-Lösung entsteht das Harnstoffderivat  $OC \begin{matrix} \text{NH} \cdot CO \\ | \\ \text{NH} \cdot CH(CH_2) \end{matrix} \rangle CH_2$  (durch seine Spaltungsprodukte nachgewiesen).

Äthylester-nitril, Brenzweinsäure-äthylester-nitril,  $\beta$ -Cyan-buttersäure-äthylester  $C_7H_{11}O_4N = CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei 7-stündigem Erhitzen von 18,5 g Äthylidenmalonsäurediäthylester, gelöst in 300 ccm Alkohol, mit der Lösung von 6,5 g Kaliumcyanid in 30 ccm Wasser auf  $60^\circ$  (BREEDT, KALLEN, *A.* 293, 351). — Flüssig.  $Kp_{14}$ :  $105^\circ$  bis  $106^\circ$ . — Beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser entsteht Brenzweinsäure.

Dinitril, Brenzweinsäurenitril, Propylenocyanid  $C_5H_7N_3 = CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Aus 1,2-Dibrom-propan und alkoholischem Cyankalium bei  $150^\circ$  (SIMPSON, *A.* 121, 160). Aus Allylchlorid und alkoholischem Cyankalium in der Kälte, neben anderen Produkten (PINNER, *B.* 12, 2053). Bei 6–7-stündigem Erhitzen von 200 g Allyljodid mit 150 g gepulvertem Cyankalium und 200 g absolutem Alkohol auf  $100^\circ$ , neben  $\beta$ -Äthoxy-buttersäurenitril; man läßt unter Umrühren erkalten, verdunstet den Alkohol aus der filtrierten Lösung und destilliert im Vakuum (EULER, *B.* 28, 2953). Beim Erhitzen von  $\alpha$ - $\beta$ -Dicyan-buttersäure  $CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$  (HIGSON, THORPE, *Soc.* 89, 1463). — Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch zu Prismen und schmilzt dann bei  $+12^\circ$  (Pr.).  $Kp$ :  $252$ – $254^\circ$  (Pr.);  $Kp_{20}$ :  $130$ – $140^\circ$  (E.). — Spaltet beim Schütteln mit verdünnter Alkalilauge Blausäure ab (POMERANZ, *C.* 1907 I, 704; *A.* 351, 359).

2-Chlor-2-methyl-butandisäure,  $\beta$ -Chlor-propan- $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonsäure, Citrachlorbrenzweinsäure  $C_5H_8O_4Cl = CH_2 \cdot CCl(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Mesaconsäure mit 20 Tln. bei  $0^\circ$  gesättigter Salzsäure auf  $140^\circ$  (FITTIG, FREHN, *A.* 188, 51; vgl. SWARTS, *Z.* 1898, 724). Aus Citraconsäureanhydrid und rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (FITTIG, LANDOLT, *A.* 188, 83). — Tafelförmige oder blättrige Krystalle.  $F$ :  $129^\circ$  (F., L.),  $129$ – $130^\circ$  (S.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HCl und Mesaconsäure, durch Kochen mit Alkalien in HCl,  $CO_2$  und Methacrylsäure (F., P.).

2'-Chlor-2-methyl-butandisäure,  $\gamma$ -Chlor-propan- $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonsäure, Itachlorbrenzweinsäure  $C_5H_8O_4Cl = CH_2 \cdot Cl \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Itaconsäure wird mit dem doppelten Gewicht Salzsäure (bei  $0^\circ$  gesättigt) 2 Stunden lang auf  $100^\circ$  erhitzt (SWARTS, *Z.* 1898, 721; MICHAEL, SCHULTHEISS, *J. pr.* [2] 45, 60). — Warzen (aus Wasser).  $F$ :  $140^\circ$  bis  $141^\circ$  (M., SCH.). Siedet nicht unzersetzt bei  $225$ – $230^\circ$  (Sw.). — Geht beim Erhitzen im trocknen Luftstrome auf  $150^\circ$  in das Anhydrid über (Sw.). Liefert bei Einw. von Kalilauge, Kalk- oder Barytwasser oder beim Erhitzen mit Wasser auf  $150^\circ$  Itamalsäure (Sw.). Silberoxyd erzeugt Paraconsäure (Sw.).

Diäthylester  $C_8H_{14}O_4Cl = CH_2 \cdot Cl \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (SWARTS, *Z.* 1898, 722). — Siedet bei  $250$ – $252^\circ$  unter Entwicklung von etwas HCl.

2,3-Dichlor-2-methyl-butandisäuren,  $\alpha$ , $\beta$ -Dichlor-propan- $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonsäuren  $C_5H_6O_4Cl_2 = CH_2 \cdot CCl(CO_2H) \cdot CHCl \cdot CO_2H$ .

a) *Niedrigschmelzende Form, Citradichlorbrenzweinsäure*  $C_5H_6O_4Cl_2 = CH_2 \cdot CCl(CO_2H) \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . B. Eine Citradichlorbrenzweinsäure enthaltende Lösung entsteht beim Sättigen von wäbr. Citraconsäure mit Chlor an der Sonne (SWARTS, *J.* 1873, 582; vgl. MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 388). — *Dest.* Man läßt Citraconsäureanhydrid mit einer 10%igen Lösung von 1 Mol.-Gew. Chlor in Tetrachlorkohlenstoff im Sonnenlichte stehen; destilliert darauf den Tetrachlorkohlenstoff ab und behandelt den Rückstand mit Wasser (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 384). — Krystallmasse (aus Benzol).  $F$ :  $119$ – $120^\circ$  (Zers.)

(M., T., *J. pr.* [2] 46, 385). Fast unlöslich in kaltem Benzol, ziemlich leicht in heißem, löslich in Alkohol, Äther, Aceton (M., T., *J. pr.* [2] 46, 385). — Zerfällt bei der Destillation in Chlorcitronensäureanhydrid, Chlorwasserstoff und Wasser (M., T., *J. pr.* [2] 46, 385). Beim Kochen mit Wasser entstehen Propionaldehyd, Chlormethacrylsäure, Chlorcitramalsäure und Chlorcitronensäureanhydrid (M., T., *J. pr.* [2] 46, 385). Kalilauge erzeugt in der Kälte Chlorcitronensäure und Chlormesaconsäure (M., T., *J. pr.* [2] 46, 389). Beim Kochen mit Ätzbarytlösung entsteht Chlormesaconsäure (M., T., *J. pr.* [2] 52, 339).

b) *Hochschmelzende Form, Mesadichlorbrenzweinsäure*  $C_4H_4O_4Cl_2 = CH_2 \cdot CCl(CO_2H) \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . B. Das Chlorid entsteht beim Stehen von Mesaconsäurechlorid mit einer gekühlten 10%igen Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff an der Sonne; man zerlegt das Chlorid mit Wasser (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 390). — Prismen (aus Benzol). F: 123°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Benzol. — Beim Erhitzen mit Wasser im Wasserbade entstehen Propionaldehyd, Chlormethacrylsäure, Chlorcitramalsäure und Chlorcitronensäureanhydrid (M., T., *J. pr.* [2] 46, 391; 52, 338). Bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge wird ein Gemisch von Chlorcitronensäure und Chlormesaconsäure gebildet (M., T., *J. pr.* [2] 46, 392).

2,2<sup>1</sup>-Dichlor-2-methyl-butandisäure,  $\beta,\gamma$ -Dichlor-propan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, Itadichlorbrenzweinsäure  $C_4H_4O_4Cl_2 = CH_2Cl \cdot CCl(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Itaconsäure und Chlor (SWARTS, Z. 1865, 55). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

2-Brom-2-methyl-butandisäure,  $\beta$ -Brom-propan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, Citrabrombrenzweinsäure  $C_4H_5O_4Br = CH_2 \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Stehen von Citraconsäure oder Citraconsäureanhydrid mit höchst konz. Bromwasserstoffsäure (FITTIG, LANDOLT, A. 188, 77; AUTENRIETH, PRETZEL, B. 36, 1271). Aus Mesaconsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 140° (F., L., A. 188, 82). Aus Brenzweinsäure, Brom und rotem Phosphor bei ca. 90° (AUWERS, IMHÄUSER, B. 24, 2236). — Monoklin prismatische (ARZBUNT, A. 188, 78) Krystalle. F: 148° (F., L.), 149° (LUTZ, B. 35, 4370). — Zersetzt sich beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt (F., L.). Zerfällt beim Kochen mit überschüssiger Sodalösung in Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und Methacrylsäure (F., L.). Das Silbersalz, mit Wasser auf 130° erhitzt, zerfällt in Silberbromid, Kohlendioxyd und Allylen (BOUGOIN, Bl. [2] 28, 459). Gibt mit Ammoniak in Methylalkohol 2-Methyl-butanol-(2)-amid-(4)-säure-(1)  $CH_3 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (LUTZ, B. 35, 4370).

3-Brom-2-methyl-butandisäure,  $\alpha$ -Brom-propan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure  $C_4H_5O_4Br = CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Propan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure in Wasser mittels Broms (BISCHOFF, GUTHZEIT, B. 14, 616; B., B. 23, 1928). — Prismen (aus Wasser). F: 203,5° (B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1: 4,8 \times 10^{-3}$  (WALDEN, Pfl. Ch. 8, 480), der zweiten Stufe  $k_2: 51 \times 10^{-6}$  (durch Leitfähigkeit bestimmt) (WEGSCHEIDER, M. 23, 629). — Liefert bei längerem Erhitzen auf 210° Citraconsäureanhydrid (B.).

Brombrenzweinsäurediäthylester  $C_6H_{11}O_4Br = CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , oder  $CH_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man behandelt Brenzweinsäure mit Brom und amorphem Phosphor und gießt das Reaktionsprodukt in Alkohol (BONE, SPARKLING, Soc. 81, 48). — Kp<sub>12</sub>: 151–153°. — Liefert durch folgeweise Kondensation mit Natriumcyanessigester und Verseifung die  $\alpha$ -Methyl-tricarballesäure.

2<sup>1</sup>-Brom-2-methyl-butandisäure,  $\gamma$ -Brom-propan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, Itabrombrenzweinsäure  $C_4H_5O_4Br = CH_2Br \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Itaconsäure mittels einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur (FITTIG, LANDOLT, A. 188, 73) oder bei 160° (SWARTS, Z. 1866, 722). — Darst. 1 Tl. fein gepulverte Itaconsäure bleibt 5–6 Tage lang mit dem gleichen Volum bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure unter häufigem Schütteln bei Zimmertemperatur stehen; die gebildeten Krystalle saugt man ab und wäscht sie einmal mit kaltem Wasser (FITTIG, BEEB, A. 216, 79). — Monoklin prismatische (ARZBUNT, A. 188, 75) Krystalle. F: 137° (F., L.). Siedet gegen 250° unter Zersetzung (S.). Leicht löslich in heißem Wasser (F., L.). — Zerfällt beim Kochen mit Soda oder Calciumcarbonat rasch in Bromwasserstoff, Itaconsäure und Itamalsäure (F., L.). Bei 6–7-stündigem Kochen der Säure mit Wasser entsteht Paraconsäure (F., L.). Mit Ammoniak in Methylalkohol entsteht 2-Methylol-butanamid-(4)-säure-(1)  $HO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (LUTZ, B. 35, 4376). Liefert beim Sättigen der alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff Itachlorbrenzweinsäurediäthylester (SWARTS, Z. 1866, 722).

Diäthylester  $C_6H_{11}O_4Br = CH_2Br \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Itabrombrenzweinsäure und Alkohol bei 110° (SWARTS, Z. 1866, 722). Aus Itabrombrenzweinsäure und Alkohol mit Bromwasserstoff (ANSCHÜTZ, REUTER, A. 254, 144). Aus Itaconsäure und Alkohol mittels Bromwasserstoffs (A., R.). — Siedet bei 270–275° unter teilweiser Zersetzung (S.). Kp<sub>12</sub>: 140° (A., R.).

**2.3-Dibrom-2-methyl-butandisäure,  $\alpha,\beta$ -Dibrom-propan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure**  
 $C_4H_4O_4Br_2 = CH_3 \cdot CBr(CO_2H) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ .

a) **Niedrigschmelzende Form, Citradibrombrenzweinsäure**  $C_4H_4O_4Br_2 = CH_3 \cdot CBr(CO_2H) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Citraconsäure und Brom (KEKULÉ, A. Spl. 2, 96). Aus Brenzweinsäure, Brom und rotem Phosphor bei 100° (AUWERB, IMHÄUSER, B. 24, 2237). — Darst. Man vermengt 4 Tle. Citraconsäure mit 4–5 Tln. Wasser und 5 Tln. Brom (FITTIG, KRUSEMARK, A. 206, 2). — Prismen (aus Benzol). F: 150–151° (A., I.). 100 Tle. der wäBr. Lösung enthalten bei 13° 57,04 Tle. Säure (FITTIG, LANDOLT, A. 188, 86). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin (A., I.). — Zersetzt sich bei der Destillation in Bromwasserstoff, Wasser und Bromcitraconsäureanhydrid (KEKULÉ). Gibt bei Behandlung mit Wasser und Zinkspänen bei höchstens 30° Brenzweinsäure und Mesaconsäure (MICHAEL, J. pr. [2] 52, 320). Beim Kochen von Citradibrombrenzweinsäure mit Wasser entstehen Kohlensäure, Bromwasserstoff, Propionaldehyd und  $\beta$ -Brom-methacrylsäure (FITTIG, KRUSEMARK, A. 206, 7). Die gleichen Produkte werden erhalten, wenn man eine wäBr. Lösung von Citradibrombrenzweinsäure mit Kaliumcarbonat oder Kalilauge neutralisiert (FRIEDRICH, A. 203, 353) oder mit einem Überschuß von Soda erwärmt (FITTIG, KRUSEMARK, A. 206, 3). Bei der Zersetzung mittels

Sodalösung in großem Überschuß entsteht auch Oxycitraconsäure  $HO_2C \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H$  (SSEMEHOW, H. 31, 296; C. 1899 I, 1205). Citradibrombrenzweinsäure gibt bei der Einw. eines Überschusses von konz. Natronlauge oder Kalilauge unter Kühlung Brommesaconsäure (LOSSEN, GERLACH, B. 27, 1852; MICHAEL, TRISSOT, B. 27, 2130; MICHAEL, J. pr. [2] 52, 336). Beim Eintragen von Silberoxyd in die kalte, verdünnte Lösung wird Bromcitraconsäure gebildet (BOUGOIN, Bl. [2] 31, 252). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entstehen

unter Entwicklung von Kohlendioxyd 4-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \nearrow N : CH \\ \searrow CO \cdot CH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3562) und kleinere Mengen 3-Methyl-1-phenyl-4-benzolazo-pyrazolon-(5)

$C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \nearrow N : C \cdot CH_3 \\ \searrow CO \cdot C : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3588), sowie Brommethacrylsäure (FICHTER, ENZELAUER, ULLENBERG, B. 33, 494). —  $CaC_2H_4O_4Br_2$ . Krystalle (KEKULÉ, A. Spl. 2, 98).

**Diäthylester**  $C_6H_{10}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Citraconsäurediäthylester mit Brom in ätherischer Lösung im Tageslicht (MICHAEL, SCHULTHEISS, J. pr. [2] 43, 593). — Flüssig.  $Kp_{25}$ : 164°. — Beim Behandeln mit Zinkspänen und feuchtem Äther entsteht Mesaconsäurediäthylester (M., T., J. pr. [2] 43, 593). Verlauf der Bromentziehung durch Zink: MICHAEL, B. 34, 4221. Gibt bei der Behandlung mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung Äthoxycitraconsäurediäthylester neben Diäthoxybrenzweinsäurediäthylester (LEIGHTON, Am. 20, 141).

b) **Hochschmelzende Form, Mesadibrombrenzweinsäure**  $C_4H_4O_4Br_2 = CH_3 \cdot CBr(CO_2H) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von Mesaconsäure mit Brom auf 60–70° (KEKULÉ, A. Spl. 2, 102). Aus Mesaconsäure, Brom und Wasser im geschlossenen Rohr bei 60–70° (FITTIG, KRUSEMARK, A. 206, 2). — Warzen. Schmilzt bei langsamem Erhitzen unter Zersetzung bei 193–194°, bei raschem Erhitzen bei 204° (FITTIG, KRUSEMARK, A. 206, 3). 100 Tle. der wäBr. Lösung enthalten bei 13° 24,11 Tle. Säure (FITTIG, LANDOLT, A. 188, 86). — Liefert bei der Destillation Bromcitraconsäureanhydrid (MORAWSKI, J. pr. [2] 11, 469). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bromcitraconsäureanhydrid und Bromwasserstoff; daneben entstehen Kohlensäure und Propionaldehyd (F., KR., A. 206, 16). Beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. Sodalösung entstehen Bromwasserstoff, Kohlensäure, Propionaldehyd und  $\beta$ -Brom-methacrylsäure, sowie Iso- $\beta$ -brom-methacrylsäure (F., KR., A. 206, 9). Gibt in wäBr. Lösung mit Anilin auf dem Wasserbade Bromcitraconanil und Brommethacrylsäure, beim Erhitzen auf freier Flamme Anilino-citraconanil (FICHTER, PREISWERK, B. 35, 1627 Anm.).

**Diäthylester**  $C_6H_{10}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Brom auf eine gekühlte Lösung von Mesaconsäurediäthylester in Chloroform unter Belichtung (MICHAEL, B. 34, 4220). — Flüssig.  $Kp_{13,5}$ : 152–153°. — Verliert beim Erhitzen in ätherischer Lösung mit Zinkstaub sein Brom rascher als Dibrombernsteinsäurediäthylester und Isodibrombernsteinsäurediäthylester.

**3.3-Dibrom-2-methyl-butandisäure,  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-propan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure**  
 $C_4H_4O_4Br_2 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von Propan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure  $CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$  mit Brom (BISCHOFF, EMMEBT, B. 15, 1107). — F: 127–128°. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich von 130° an. — Die freie Säure wird durch Bleizucker gefällt. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht  $\alpha$ -Brom-crotonsäure (B., B. 23, 1927).

**2.2<sup>1</sup>-Dibrom-2-methyl-butandisäure,  $\beta$ - $\gamma$ -Dibrom-propan- $\alpha$ , $\beta$ -dicarbonsäure, Itadibrombrenzweinsäure**  $C_4H_4O_4Br_2 = CH_2Br \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man übergießt 200 g Itaconsäure mit 200–250 ccm Wasser und gibt 250 g Brom hinzu (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 339). — Krystallkrusten. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Wasser (K.). — Zerfällt bei der Destillation in Bromwasserstoff und Bromitaconsäure (SWARTS, *J.* 1873, 584). Gibt beim Kochen mit einem Überschuß von Sodalösung Aconsäure

$$\begin{array}{c} CH=C \cdot CO_2H \\ | \\ O \cdot CO \cdot CH_2 \end{array}$$

(Syst. No. 2619) (K., *A. Spl.* 1, 347). Dieselbe Säure entsteht beim Kochen der Itadibrombrenzweinsäure mit Wasser und Bleioxyd (SWARTS, *J.* 1873, 584). Itadibrombrenzweinsäure gibt bei gelindem Erwärmen der wäßr. Lösung mit Silberoxyd Itaweinsäure  $CH_3(OH) \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 251) (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 346; vgl. MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 453). Beim Erhitzen mit Kaliumjodid entsteht Itaconsäure neben Kalumbromid und Jod (SWARTS, *Z.* 1865, 54). Gibt mit Phenylhydrazin Butanalsäure-phenylhydrazon-phenylhydrazid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  (FICHTER, GUGGENHEIM, *J. pr.* [2] 76, 545).

**Diäthylester**  $C_8H_{14}O_4Br_2 = CH_2Br \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Itaconsäurediäthylester mit Brom in Chloroform (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 43, 593). — Flüssig.  $Kp_{19}$ : 158°. — Mit Zinkstaub und feuchtem Äther entsteht Itaconsäurediäthylester.

**Tribrombrenzweinsäure**  $C_4H_3O_4Br_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Brenzweinsäure mit 3–5 Mol.-Gew. Brom und Wasser auf 120°, zuletzt auf 150° (LAGERMARK, *Z.* 1870, 303). — Prismen. Sublimiert oberhalb 240°, ohne zu schmelzen. —  $AgC_4H_3O_4Br_3$ . Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

**2<sup>1</sup>-Jod-2-methyl-butandisäure,  $\gamma$ -Jod-propan- $\alpha$ , $\beta$ -dicarbonsäure, Itajodbrenzweinsäure**  $C_4H_4O_4I = CH_2I \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Itaconsäure und 1 Mol.-Gew. Jodwasserstoffsäure bei 150° (SWARTS, *Z.* 1866, 722). — Warzen.  $F$ : 135°. Schwer löslich in Wasser. — Gibt mit Jodwasserstoffsäure Brenzweinsäure.

**3. 2-Methylsäure-butansäure-(1), Propan- $\alpha$ , $\alpha$ -dicarbonsäure, Äthylmalonsäure**  $C_5H_8O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2H)_2$ . *B.* Man setzt  $\alpha$ -Brom-buttersäureäthylester mit Kaliumcyanid in wäßriger oder alkoholischer Lösung um und verseift das erhaltene Produkt mit Kalilauge (WISLICIENUS, *B.* 2, 721; WISLICIENUS, URECH, *A.* 165, 93; SAIZEW, TUPOLEW, *A.* 171, 243; MARKOWNIKOW, *A.* 182, 329). Der Diäthylester entsteht bei der Einw. von Äthyljodid auf Natriummalonsäurediäthylester in absolut-alkoholischer Lösung (CONRAD, *A.* 204, 134) oder in absolut-ätherischer Lösung (MICHAEL, *J. pr.* [2] 72, 548); beim Eintragen von gepulvertem Kaliumhydroxyd in ein Gemisch von Malonsäurediäthylester und Äthyljodid (MICHAEL, *J. pr.* [2] 72, 553); beim Erwärmen von Malonsäurediäthylester mit Äthyljodid und Silberoxyd auf dem Wasserbade (LANDER, *Soc.* 77, 744); bei Einw. von 1 Mol.-Gew. Magnesiumäthylat und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Äthyljodid auf 2 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester in Gegenwart von absolutem Alkohol (MEUNIER, *C. r.* 137, 700; *Bl.* [3] 29, 1175); durch Einw. von Äthyljodid auf das aus Zinkäthyljodid und Malonsäurediäthylester entstehende Produkt (DAMLER, *B.* 20, 203; *A.* 249, 174; MICHAEL, *Am.* 25, 424); bei der Destillation von Oxalbuttersäurediäthylester  $C_4H_8O_4 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  unter gewöhnlichem Druck (WISLICIENUS, KIESEWETTER, *B.* 31, 194). — *Darst.* Man verseift den Diäthylester (s. S. 644) durch  $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$  stündiges Erwärmen mit konz. Kalilauge (je 1,25 g KOH + 1 g  $H_2O$  auf 1 g Ester); nach Verdünnen mit Wasser gibt man unter Kühlung die dem gesamten Kali äquivalente Menge konz. Salzsäure hinzu und äthert die Äthylmalonsäure aus oder man macht die Lösung mit konz. Salzsäure eben sauer, fällt mit höchst konz. Chlorcalciumlösung das Calciumsalz der Säure aus und zerlegt es mit Salzsäure (L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 177; vgl. SCHWEY, *B.* 16, 356). Um aus einem Äthylmalonsäurediäthylester, welcher von der Darstellung her mit Malonsäurediäthylester und mit Diäthylmalonsäurediäthylester verunreinigt ist, reine Äthylmalonsäure zu gewinnen, verfährt man nach MICHAEL (*J. pr.* [2] 72, 539, 550) folgendermaßen: 75 g des rohen Äthylmalonsäurediäthylesters werden  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 40 g 25%iger Kalilauge geschüttelt und das alsdann noch ungelöste Öl eine Stunde mit 25 g Kali in 100 g Wasser am Rückflußkühler gekocht. Das jetzt noch unzersetzte Öl wird in eine Lösung von 25 g Kali in 30 g Wasser eingetragen, wobei heftige Reaktion erfolgt. Der vorhandene Diäthylmalonsäurediäthylester (welcher unverseift geblieben ist) wird durch Ausäthern entfernt und die Lösung nach Zusatz von soviel 20%iger Kalilauge, daß die Menge des angewandten Alkalis 70 g beträgt, 2 Stunden erhitzt. Sie wird dann zu 1 Liter verdünnt, mit Salzsäure neutralisiert und mit Chlorcalcium gefällt. Es fällt fast reines äthylmalonsäures Calcium aus.

Prismen (aus Wasser). Krystallisiert auch mit 1 Mol. Wasser, das bei 100° entweicht (MASSOL, *C. r.* 126, 1354). Schmilzt wasserfrei bei 111,5° (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 332; CONRAD, *A.* 204, 136; MASSOL, *C. r.* 126, 1354). 100 ccm wäbr. Lösung enthalten bei 0° 52,8, bei 50° 90,8 Tle. wasserfreie Säure (MASSOL, LAMOUROUX, *C. r.* 128, 1000). Lösungswärme: MASS., *C. r.* 126, 1354. Leicht löslich in Alkohol und Äther (Co.). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, *Soc.* 83, 1428. Molekulare Verbrennungswärme: 517,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 209). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  bei 25°:  $1,27 \times 10^{-3}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 284), der zweiten Stufe  $k_2$ :  $0,54 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 225). Grad der Farbveränderung von Methylorangefärbung als Maß der Affinitätskonstante (VELEY, *Ph. Ch.* 57, 159). Neutralisationswärme: MASS., *C. r.* 126, 1355. — Zersetzt sich gegen 160° in Kohlendioxyd und Buttersäure (WISLICIENUS, URECH, *A.* 165, 95; MARKOWNIKOW, *A.* 182, 332). Erleidet den gleichen Zerfall beim Eindampfen der wäbr. Lösung; die Zersetzung wird durch die Gegenwart von Salzsäure beschleunigt (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 332). Spaltet auch beim Erhitzen der Glycerinlösung ziemlich leicht Kohlendioxyd ab (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C.* 1905 I, 671). Elektrolyse des Kaliumsalzes: PETERSEN, *Ph. Ch.* 33, 704. Äthylmalonsäure gibt beim Kochen mit Chloral in Gegenwart von Pyridin  $\gamma,\gamma,\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -äthylbuttersäure  $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$  (DOEBNER, SEGELITZ, *B.* 36, 2733).

$CuC_5H_8O_4 + 3H_2O$ . Blaue Tafeln (WISLICIENUS, URECH, *A.* 165, 96). —  $Ag_2C_5H_8O_4$ . Nadeln (aus heißem Wasser). Etwas leichter löslich in heißem Wasser als in kaltem (DAIMLER, *A.* 249, 178). —  $CaC_5H_8O_4 + H_2O$ . Prismenförmige Krystalle. Ist in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (TUPOLEW, *A.* 171, 245). —  $Ba(C_5H_8O_4)_2 + H_2O$ . Blättchen oder flache Nadeln. Zerfällt beim Eindampfen der wäbr. Lösung sowie beim Erhitzen für sich etwas oberhalb 100° in buttersaures Barium und Kohlensäure (DAL., *A.* 249, 177). —  $BaC_5H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser (DAL., *A.* 249, 177). —  $ZnC_5H_8O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Tafeln (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 333; CONRAD, *A.* 204, 136). Löslich in 456 Tln. Wasser (M.). —  $PbC_5H_8O_4$ . Krystallinisch (WIL., U., *A.* 165, 97).

Dimethylester  $C_7H_{12}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Malonsäuredimethylester, Äthyljodid und gepulvertem Kaliumhydroxyd (BISCHOFF, *B.* 40, 3135). — Öl. Kp: 178° bis 179°.  $D_4^{20}$ : 1,104. — Gibt bei der Bromierung Äthylbrommalonsäuredimethylester.

Monoäthylester  $C_7H_{12}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Äthylmalonsäurediäthylester in absolutem Alkohol und 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol (MARGUERY, *Bl.* [3] 33, 542, 544). Man verseift das Reaktionsprodukt, das man aus Malonsäurediäthylester und Äthylbromid in alkoholischem Natriumäthylat erhält, mit der molekularen Menge alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur (STAUDINGER, BERZA, *B.* 42, 4913). — Sirupöse Flüssigkeit.  $D_4^{20}$ : 1,0878; schwer löslich in Wasser, leicht in Äther und Benzol;  $n_D^{20}$ : 1,42945 (M., *Bl.* [3] 33, 545). — Geht beim Erhitzen auf 120° unter Abspaltung von  $CO_2$  in Buttersäurediäthylester über (ST., B.). Zersetzt sich auch beim Destillieren im Vakuum (M.). —  $KC_7H_{11}O_4$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther (M., *Bl.* [3] 33, 543).

Diäthylester  $C_9H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Siehe oben bei Äthylmalonsäure. — *Darst.* Man gibt zu einer Lösung von 2,3 g Natrium in 25 g absolutem Alkohol allmählich 16 g Malonsäurediäthylester und fügt darauf 20 g Äthyljodid hinzu; man erwärmt dann 1–2 Stunden auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert, destilliert den Alkohol aus einem Kochsalzbade ab und entzieht dem Rückstand nach Zusatz von Wasser den Äthylmalonsäurediäthylester durch Äther (L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 177). Zur Reindarstellung vgl.: MICHAEL, *J. pr.* [2] 72, 547, 550. — Flüssig. Kp<sub>760</sub>: 211° (geringe Zers.) (ML., *J. pr.* [2] 72, 550); Kp: 207–209° (MEUNIER, *C. r.* 187, 715; *Bl.* [3] 29, 1176), 207° (CONRAD, *A.* 204, 134); Kp<sub>16</sub>: 92° (ML.); Kp<sub>3</sub>: 77° (EIJKMAN, *C.* 1907 II, 1210).  $D_4^{20}$ : 1,0099 (ELJ.);  $D_4^{25}$ : 1,008 (Co.);  $D_4^{30}$ : 1,004 (ML.).  $n_D^{20}$ : 1,41802 (ELJ.). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576. — Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 350° bleibt der Äthylmalonsäurediäthylester zum größten Teil unverändert, ein geringer Teil wird unter Bildung von Kohlendioxyd, Buttersäureester, freier Buttersäure und Wasser zersetzt (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 334). Bei der Einw. von Jod auf Natriumäthylmalonsäurediäthylester in Gegenwart von absolutem Äther entsteht der (nicht in reinem Zustande isolierte) Jod-äthylmalonsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot CI(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ , der mit siedendem Barytwasser Äthyltartronsäure  $C_2H_5 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ , mit alkoholischer Kalilauge Äthoxy-äthylmalonsäure  $C_2H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5)(CO_2H)_2$  liefert (BISCHOFF, HAUSDORFER, *A.* 239, 120). Äthylmalonsäurediäthylester liefert mit rauchender Salpetersäure Nitro-äthylmalonester (ULFIANI, *R. A. L.* [5] 13 II, 347; *G.* 35 I, 274). Die Natriumverbindung des Äthylmalonsäurediäthylesters gibt in Benzol oder absolutem Äther bei den Umsetzungen mit Chloressigsäurediäthylester, Chloraceton oder  $\omega$ -Chlor-acetophenon kolloidale Lösungen von Natriumchlorid (PAAL, KÜHN, *B.* 41, 52, 53, 55, 56; vgl.: MICHAEL,

**B. 38, 3226; PAAL, B. 39, 1438**), mit Bromessigsäureäthylester oder mit  $\omega$ -Brom-acetophenon kolloidale Lösungen von Natriumbromid (PAAL, KÜHN, B. 41, 58, 59; P., ZAHN, B. 42, 285), sowie mit Jodpropionsäureäthylester kolloidale Lösungen von Natriumjodid (PAAL, KÜHN, B. 41, 61). Über die analoge Bildung von kolloidalen Lösungen von Kaliumchlorid und -bromid mit Hilfe der Kaliumverbindung des Äthylmalonsäurediäthylesters vgl. PAAL, ZAHN, B. 42, 285, 295. Natriumäthylmalonsäurediäthylester liefert mit Phenylisocyanat in Äther eine Verbindung  $C_{21}H_{21}O_4N_2$  (s. bei Phenylisocyanat) (Syst. No. 1640) neben trimolekularem Phenylisocyanat (Syst. No. 3889) (MICHAEL, B. 38, 36).

**Di-akt.-amylester** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{15}H_{25}O_4 = C_2H_5 \cdot CH[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5]_2$ . Drehungsvermögen: WALDEN, ZK. 30, 767; C. 1899 I, 327.

**Äthylmalonsäure-äthylester-chlorid**  $C_7H_{11}O_2Cl = C_2H_5 \cdot CH(COCl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Äthylmalonsäuremonoäthylester und Phosphorpentachlorid in Äther (STAUDINGER, BERZA, B. 42, 4914). Aus Äthylmalonsäuremonoäthylester und Thionylchlorid (MARQUERY, Bl. [3] 33, 547). — Schwach rauchende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch (M.).  $Kp_{22}$ : 90–94° (M.);  $Kp_{13}$ : 75–77° (St., B.).

**Äthylmalonsäuredichlorid, Äthylmalonylchlorid**  $C_6H_8O_2Cl_2 = C_2H_5 \cdot CH(COCl)_2$ . B. Aus Äthylmalonsäure mit  $PCl_5$  (AUGER, A. ch. [6] 22, 350). —  $Kp_{35}$ : 76–82°.

**Äthylmalonsäure-äthylester-amid**  $C_7H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Neben Äthylmalonsäurediamid aus Äthylmalonsäurediäthylester mittels verflüssigten Ammoniaks im geschlossenen Rohr bei 16–17° oder mittels konz. alkoholischen Ammoniaks im geschlossenen Rohr bei 130° (E. FISCHER, DILTHEY, B. 35, 849). Durch Einleiten von Ammoniak in die Benzol-Lösung des Äthylmalonsäure-äthylester-chlorids (MARQUERY, Bl. [3] 33, 547). — Nadeln. Sublimiert auf dem Wasserbade in Nadeln (E. F., D.). F: 77° (korr.) (E. F., D.), 90° (MAQUENNESCHER Block) (M.). Sehr leicht löslich in Wasser (E. F., D.).

**Äthylmalonsäurediamid**  $C_8H_{15}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus Äthylmalonsäurediäthylester mit konz. wäBr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (FREUND, GOLDSMITH, B. 21, 1245). Neben Äthylmalonsäureäthylesteramid aus Äthylmalonsäurediäthylester mittels verflüssigten Ammoniaks im geschlossenen Rohr bei 16–17° oder mittels konz. alkoholischen Ammoniaks im geschlossenen Rohr bei 130° (E. FISCHER, DILTHEY, B. 35, 849). Aus Malonsäurediamid, Äthyljodid und Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbade (H. MEYER, M. 28, 5; CONRAD, SCHULZE, B. 42, 730). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 216° (korr.) (E. F., D.), 214° (H. M.), 212–214° (C., SOH.), 212° (HENRY, J. 1889, 639), 207° bis 208° (Fr., G.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol; unlöslich in Äther und Chloroform.

**Äthylmalonsäuremononitril,  $\alpha$ -Cyan-buttersäure**  $C_5H_7O_2N = C_2H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Der Äthylester entsteht bei der Einwirkung von Äthyljodid auf Natrium-cyanoessigsäureäthylester (L. HENRY, C. r. 104, 1619; P. HENRY, J. 1889, 637) im Gemisch mit (30%) Diäthylcyanessigsäureäthylester (HESSLER, Am. 22, 170); man behandelt das Gemisch mit wäBriger Natronlauge bei Zimmertemperatur; hierbei wird der Ester der  $\alpha$ -Cyan-buttersäure zur Cyanbuttersäure verseift, während der Ester der Diäthylcyanessigsäure unverändert bleibt (HESSLER, Am. 22, 173). Der Äthylester entsteht aus  $\alpha$ -Brom-buttersäureester, Alkohol und  $Hg(CN)_2 + 2KCN$  bei 130° (MARKOWNIKOW, A. 182, 330). Durch Einw. von 30%iger Kalilauge auf Äthylcyanmalonsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (HALLER, BLANC, C. r. 132, 384). — Flüssig.  $Kp_{24}$ : 160–161°. — Zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Butyronitril (HESSLER). —  $AgC_2H_4O_2N$ . Krystallinischer Niederschlag (HESSLER). — Calciumsalz. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (HALLER, BLANC).

**Äthylester**  $C_7H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe oben bei Äthylmalonsäuremononitril. — Darstellung des reinen Esters aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid bei 50°: HESSLER, Am. 22, 169. — Flüssig. Siedet bei 208,4–209,4° (korr.) fast unzersetzt (MARKOWNIKOW, A. 182, 331);  $Kp$ : 207–209° (HESSLER).  $D_4^{20}$ : 1,009 (M.);  $D_4^{25}$ : 0,985 (H.). — Zerfällt mit Salzsäure bei 100° in Ammoniumchlorid, Äthylchlorid und Äthylmalonsäure (M.). —  $NaC_7H_{11}O_2N$  (KRÜCKEBERG, J. pr. [2] 49, 337).

**Äthylmalonsäure-amid-nitril,  $\alpha$ -Cyan-butyramid**  $C_6H_9O_2N_2 = C_2H_5 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei der Einw. von wäBr. Ammoniak auf  $\alpha$ -Cyan-buttersäureäthylester (L. HENRY, C. r. 104, 1619; P. HENRY, J. 1889, 638). Durch 24-stündiges Stehenlassen von rohem  $\alpha$ -Cyan-buttersäureäthylester mit starkem Ammoniak (HESSLER, Am. 22, 170). — Prismen (aus Alkohol). F: 113° (L. HENRY; P. HENRY; HESSLER).  $Kp_{775}$ : 276° (P. HENRY);  $Kp_{24}$ : 180–190° (HESSLER). Löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroin und Äther (HESSLER), unlöslich in Benzol und Chloroform (P. HENRY).

**Äthylmalonsäuredinitril**  $C_5H_7N_2 = C_2H_5 \cdot CH(CN)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Äthylmalonsäureamidnitril mit Phosphorsäureanhydrid (P. HENRY, *J.* 1889, 639). Äthylmalonsäureamidnitril wird mit Phosphorpentachlorid bei 26 mm Druck erhitzt und destilliert (HESSLER, *Am.* 22, 185). — Öl. Erstarrt bei  $-32^\circ$  (P. HENRY).  $Kp_{756}$ :  $206^\circ$  (P. HENRY);  $Kp_{748}$ :  $200^\circ$ ;  $Kp_{90}$ :  $90-91^\circ$  (HESSLER).  $D^{11}$ : 0,9515 (P. HENRY). Schwer löslich in Wasser (HESSLER), löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (P. HENRY). —  $NaC_2H_5N_2 = C_2H_5 \cdot C(CN):C:N \cdot Na$ . Sehr zersetzlich (HESSLER). —  $AgC_2H_5N_2$ . Sehr zersetzlich. Spaltet schon bei  $0^\circ$  Silbercyanid ab (HESSLER).

**Äthylmalonsäuredihydrazid**  $C_5H_{12}O_2N_4 = C_2H_5 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2$ . *B.* Aus Äthylmalonsäurediäthylester und Hydrazinhydrat in siedendem absolutem Alkohol (BÜLOW, BOZENHARDT, *B.* 42, 4801). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol).  $F$ :  $166^\circ$ . — Liefert mit Acetessigester die Verbindung  $C_2H_5 \cdot CH[CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$  (Syst. No. 280).

**2-Chlor-2-methylsäure-butansäure-(1),  $\alpha$ -Chlor-propan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Chlor-äthylmalonsäure, Äthylchloromalonsäure**  $C_5H_9O_4Cl = C_2H_5 \cdot CCl(CO_2H)_2$ . *B.* Durch Verseifen des Äthylchloromalonsäurediäthylesters mittels absolut-alkoholischer Kalilauge bei  $-10^\circ$  (CLOVES, *A.* 319, 358). — Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich etwas bei  $100^\circ$ . Schmilzt bei  $102-103^\circ$ . — Geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd in  $\alpha$ -Chlor-buttersäure über.

**Diäthylester**  $C_5H_{10}O_4Cl = C_2H_5 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Man leitet Chlor so lange in Äthylmalonsäurediäthylester, bis die theoretische Gewichtszunahme erreicht ist (CLOVES, *A.* 319, 358; vgl. GUTZERT, *A.* 209, 232). — Flüssig.  $Kp$ :  $228^\circ$ ;  $D^{17}$ : 1,110 (G.). — Liefert beim Verseifen mit Barytwasser Äthyltartronsäure und beim Kochen mit Salzsäure  $\alpha$ -Oxy-buttersäure (G.).

**2-Brom-2-methylsäure-butansäure-(1),  $\alpha$ -Brom-propan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Brom-äthylmalonsäure, Äthylbrommalonsäure**  $C_5H_9O_4Br = C_2H_5 \cdot CBr(CO_2H)_2$ . *B.* Aus Äthylmalonsäure, gelöst in warmem Wasser, und überschüssigem Brom (CONRAD, BEÜCKNER, *B.* 24, 3005). — Schmilzt bei  $104^\circ$  unter Zerfall in  $\alpha$ -Brom-buttersäure und Kohlendioxyd (C., B.). — Bei der Einw. von Ammoniak in Methylalkohol entsteht Amino-äthylmalonsäure (LUTZ, *B.* 35, 2553).

**Dimethylester**  $C_5H_{10}O_4Br = C_2H_5 \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Bromierung des Äthylmalonsäuredimethylesters (BISCHOFF, *B.* 40, 3136). — Öl.  $Kp_{16}$ :  $111^\circ$ .

**Diäthylester**  $C_5H_{10}O_4Br = C_2H_5 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Äthylmalonsäurediäthylester und Brom (RUHEMANN, *B.* 26, 2357). —  $Kp_{16}$ :  $115-119^\circ$  (BISCHOFF, *B.* 40, 3136);  $Kp_{10}$ :  $125^\circ$  (R.).  $D^{18}$ : 1,315 (R.).

**Äthylester-chlorid**  $C_5H_9O_4ClBr = C_2H_5 \cdot CBr(COCl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Äthylmalonsäure-äthylester-chlorid und Brom in Schwefelkohlenstoff (STAUDINGER, BERNEA, *B.* 42, 4914). —  $Kp_{16}$ :  $95-102^\circ$ . Gibt in Äther mit Zinkspänen das Äthylketencarbonsäureäthylester  $OC:C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .

**4-Brom-2-methylsäure-butansäure-(1),  $\gamma$ -Brom-propan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure,  $\gamma$ -Brom-äthylmalonsäure**  $C_5H_9O_4Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . *B.* Aus Cyclopropan-1,1-dicarbonsäure und höchst konz. Bromwasserstoffsäure (FITTIG, RÖDER, *B.* 16, 2592; *A.* 227, 19; PERKIN, *Soc.* 47, 814; *B.* 17, 324). — Kleine warzenförmige Krystalle (aus Chloroform).  $F$ :  $116^\circ$  (F., R.),  $117^\circ$  (P.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin (F., R.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bromwasserstoff und das Lacton der  $\gamma$ -Oxy-äthylmalonsäure  $H_2C=CH \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2619) (F., R.).

**2,4-Dibrom-2-methylsäure-butansäure-(1),  $\alpha,\gamma$ -Dibrom-propan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\gamma$ -Dibrom-äthylmalonsäure**  $C_5H_8O_4Br_2 = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$ . *B.* Bei 6-8-stdg. Stehen von Cyclopropan-dicarbonsäure-(1,1) in Chloroform mit einer 10%igen Lösung von 2 At.-Gew. Brom in Chloroform (MARBURG, *A.* 294, 125 Anm.). — Tafeln (aus Chloroform + Schwefelkohlenstoff).  $F$ :  $112-113^\circ$  (Zers.).

**$\alpha$ -Nitro-propan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure-diäthylester,  $\alpha$ -Nitro-äthylmalonsäure-diäthylester**  $C_7H_{11}O_6N = C_2H_5 \cdot C(NO_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Durch 2-tägige Einw. von rauchender Salpetersäure auf Äthylmalonsäurediäthylester bei gewöhnlicher Temperatur (ULFANI, *R. A. L.* [5] 13 II, 348; *G.* 35 I, 274). — Öl. — Gibt mit Natriumalkoholatlösung  $\alpha$ -Nitro-buttersäureäthylester.

4. *Dimethylpropandisäure, Propan- $\beta$ - $\beta$ -dicarbonsäure, Dimethylmalonsäure*  $C_5H_8O_4 = (CH_3)_2C(CO_2H)_2$ . B. Man setzt  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester mit Kaliumcyanid in Alkohol um und verseift das erhaltene Produkt (MARKOWNIKOW, A. 182, 337).

Beim Kochen von C.C-Dimethyl-barbitursäure  $(CH_3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot NH \end{smallmatrix} CO$  mit Kalilauge (CONRAD, GUTZEIT, B. 14, 1644). Bei der Oxydation von 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3) mit 4 Mol.-Gew. Kaliumpermanganat in wäbr. Lösung (JUST, M. 17, 82). Durch Oxydation von  $\alpha$ - $\alpha$ -Dimethyl-glutaconsäure  $HO_2C \cdot CH : CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  mit Kaliumpermanganat (HENRICH, B. 32, 670). Durch Erhitzen von Dimethylacetessigsäuremethylester mit Salpetersäure (D: 1,4), neben anderen Produkten (PERKIN, Soc. 83, 1233). Aus Phoronsäure beim Kochen mit stark alkalischer Kaliumpermanganatlösung (PINNER, B. 15, 585) oder neben asymm. Dimethyl-bernsteinsäure beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure auf 90° (ANSCHÜTZ, B. 26, 827; AN., WALTER, A. 368, 97). In geringer Menge bei 6-tägigem Kochen von Fenchon mit konz. Salpetersäure (GARDNER, COCKBURN, Soc. 73, 708). Beim Behandeln einer abgekühlten verdünnten alkalischen Lösung von Filixsäure mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung (DACCOMO, G. 24 I, 517). Neben anderen Produkten bei der Einw. von wäbr. Kalium-  $CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix} CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (Syst. No. 4647), die aus Dimethylacetessigsäuremethylester und konz. Salpetersäure entsteht (PERKIN, Soc. 83, 1236). Der Diäthylester entsteht aus Malonsäurediäthylester, Natriumäthylat und Methyljodid (THORNE, Soc. 39, 543). Der Diäthylester entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von Zink auf  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester und Kohlensäurediäthylester (SHDANOWITSCH, ZK. 40, 1375; C. 1909 I, 519). Das Monoamid entsteht bei der Oxydation von Mesitylsäure  $(CH_3)_3C \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 3366) mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung neben asymm. Dimethyl-succinimid (PINNER, B. 14, 1075; B. 15, 580). Man kocht das Monoamid mit Kalilauge. — Darst. Aus dem Diäthylester (s. S. 648) durch Verseifung mit Alkali (THORNE, Soc. 39, 544; vgl. KÖNIGS, HÖRLIN, B. 26, 2049).

Prismen (aus Benzol + Petroläther). Beginnt etwas oberhalb 100° zu sublimieren (THORNE, Soc. 39, 544); sublimiert gegen 120° in Nadeln (MARKOWNIKOW, A. 182, 337). F: 186° (THORNE), 190° (PERKIN, Soc. 83, 1237 Anm.), 192–193° (KÖNIGS, HÖRLIN, B. 26, 2049). Zersetzt sich beim Schmelzen unter Bildung von Kohlendioxyd und Isobuttersäure (MA.; THO.; KÖ., HÖ.); dieser Zerfall tritt teilweise schon gegen 130° ein (THO.). 1 Tl. löst sich bei 13° in 10 Tln. Wasser und bei 100° in weniger als 3 Tln. (FRANCHIMONT, R. 4, 205). Leicht löslich in absolutem Alkohol, Äther und Essigester, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Ligroin (KÖ., HÖ.). Molekulare Verbrennungswärme: 515,3 Cal (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, J. pr. [2] 40, 208). Spezifische Wärme: HESS, Ann. d. Physik [N. F.] 35, 421. Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $7,7 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 285), für die zweite Stufe  $k_2$ :  $0,31 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, Ph. Ch. 25, 226). — Oxydationsmittel wirken auf Dimethylmalonsäure nur sehr schwach ein (MARKOWNIKOW, A. 182, 338). So wird sie von Salpetersäure selbst beim Kochen nicht angegriffen (FRANCHIMONT, R. 4, 396). Entwickelt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160–180° Kohlenoxyd (BISTRZYCKI, v. SIEMTRADZKI, B. 39, 60). Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes des Monoäthylesters entstehen Tetramethylbernsteinsäureester und Methacrylsäureester (CRUM BROWN, WALKER, A. 274, 48, 56). Dimethylmalonsäure gibt mit Harnstoff in Gegenwart von Phosphoroxychlorid oder von rauchender Schwefelsäure C.C-Dimethyl-barbitursäure (Syst. No. 3617) (THORNE, Soc. 39, 545; B. 15, 358; E. FISCHER, DILTHEY, A. 335, 364). —  $Ag_2C_5H_8O_4$ . Nadeln. Unlöslich in Wasser (MARKOWNIKOW, A. 182, 338). —  $CaC_5H_8O_4 + 3H_2O$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 160°. Leicht löslich in Wasser (SALZER, J. pr. [2] 61, 160). —  $BaC_5H_8O_4 + H_2O$ . Krystallpulver (DACCOMO, G. 24 I, 519). —  $ZnC_5H_8O_4 + H_2O$ . Pyramiden. 1 Tl. Salz löst sich bei 24° in 147 Tln. Wasser; gibt das Kristallwasser erst bei 150° und unter Zersetzung ab (THORNE, Soc. 39, 544). —  $PbC_5H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Schuppen. Unlöslich in Wasser (MARKOWNIKOW, A. 182, 338).

Monomethylester  $C_5H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Natriumäthylat in alkoholischer Lösung auf die Verbindung

$CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix} CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ , die aus Dimethylacetessigsäuremethylester und konz. Salpetersäure entsteht (PERKIN, Soc. 83, 1237). Durch Verseifung von 1 Mol.-Gew. Dimethylmalonsäuredimethylester mit Natriumäthylatlösung, die 1 At.-Gew. Natrium enthält (PERKIN, Soc. 83, 1240). — Sirup. Schwer löslich in Wasser. — Zer-

setzt sich beim Erhitzen unter Bildung von  $CO_2$  und Isobuttersäuremethylester. Beim Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  entsteht Dimethylmalonsäuremonoamid. —  $Ca(C_4H_5O_4)_2 + 2H_2O$ . Krystallinische Krusten (aus Wasser) (P., Soc. 83, 1239).

**Dimethylester**  $C_6H_{10}O_4 = (CH_3)_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus dimethylmalonsäurem Silber und Methyljodid im geschlossenen Rohr (FRANCHIMONT, R. 4, 206). Bei der Einw. von Methylalkohol auf Dimethylmalonsäuredichlorid, das man aus der Säure und Thionylchlorid erhält (H. MEYER, M. 27, 46). Aus Dimethylmalonsäure, Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (H. M., M. 27, 46). — Flüssig.  $Kp_{753}$ :  $177-178^\circ$  (korr.);  $D_{15}^{25}$ : 1,071 (Fa.). — Gibt mit konz. Ammoniak Dimethylmalonsäurediamid (H. M., M. 27, 46; vgl. H. M., B. 39, 199).

**Diäthylester**  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. und Darst. Man setzt Malonsäurediäthylester mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid und 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat in Alkohol um (THORNE, Soc. 39, 543; KÖNIGS, HÖRLIN, B. 26, 2049). Das so erhaltene Präparat enthält Monomethylmalonsäurediäthylester; beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $140^\circ$  bis  $150^\circ$  wird der Monomethylmalonsäurediäthylester in das entsprechende Diamid umgewandelt, während der Dimethylmalonsäurediäthylester im wesentlichen unverändert bleibt (E. FISCHER, DILTHEY, B. 35, 851). Zur Reindarstellung vgl. auch MICHAEL, J. pr. [2] 72, 546, 551. — Flüssig.  $Kp_{753}$ :  $196-196,5^\circ$  (korr.) (Ml., J. pr. [2] 72, 551);  $Kp$ :  $196,2-196,7^\circ$  (korr.) (PERKIN, Soc. 45, 511);  $Kp$ :  $194,5^\circ$  (Th.).  $D_{15}^{25}$ : 1,00153;  $D_{20}^{25}$ : 0,99356 (P.);  $D_{20}^{25}$ : 0,9965 (Th.). Magnetische Rotation:  $P_{D, 589}$ , Soc. 45, 512, 576. — Liefert mit Essigsäureäthylester und Natrium die Natriumverbindung des  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-acetondicarbonsäurediäthylesters  $C_8H_{12}O_6 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (PERKIN, SMITH, Soc. 83, 775). Gibt mit Harnstoff in Gegenwart von Natriumäthylat C.C-Dimethyl-barbitursäure; analoge Verbindungen entstehen mit Methyl- und Phenylharnstoff (E. FISCHER, DILTHEY, A. 335, 341; MERCK, D. R. P. 146496; C. 1903 II, 1483).

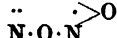
**Dimethylmalonsäuremonochlorid**  $C_4H_5O_4Cl = ClOC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Dimethylmalonsäure und Thionylchlorid in siedendem absolutem Äther (STAUDINGER, OTT, B. 41, 2212). — Krystalle (aus Petroläther). Schmilzt unscharf bei  $64-65^\circ$  unter Zersetzung. — Gibt bei vorsichtigem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt die Verbindung  $(C_4H_5O_4)_x$  (s. u.).

**Dimethylmalonsäuredichlorid, Dimethylmalonylchlorid**  $C_4H_5O_4Cl_2 = (CH_3)_2C(COCl)_2$ . B. Aus Dimethylmalonsäure mit Phosphorpentachlorid (FRANCHIMONT, R. 4, 207). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch.  $Kp_{767,5}$ :  $165^\circ$ . — Liefert beim Erhitzen mit Silberoxyd oder Silberoxalat in geringer Menge Dimethylketen (STAUDINGER, BEEZA, B. 41, 4463).

**Verbindung**  $(C_4H_5O_4)_x$  (polymerisiertes Dimethylmalonsäureanhydrid). B. Man tropft Dimethylmalonsäuredichlorid in eine sehr gut gekühlte wäbr. Pyridinlösung und filtriert sofort (ENHORN, A. 359, 169). Bei vorsichtigem Erhitzen des Dimethylmalonsäuremonochlorids über seinen Schmelzpunkt (STAUDINGER, OTT, B. 41, 2213). — Amorphes Pulver. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln (St., O.). — Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei  $170-175^\circ$  stürmisch, bei langsamem Erhitzen allmählich bei  $163-165^\circ$  in Kohlendioxyd, Dimethylketen und dessen Polymere (St., O.). Wird beim Kochen mit Äthylbromid, Nitrobenzol, Essigsäureanhydrid und Chinolin unter Abspaltung von  $CO_2$  zersetzt (St., O.). Zieht leicht Feuchtigkeit an und geht dabei in Dimethylmalonsäure über (E.). Gibt mit wäbr. Ammoniak Dimethylmalonsäurediamid und Dimethylmalonsäure (E.).

**Dimethylpropanamidsäure, Dimethylmalonsäuremonoamid**  $C_6H_{11}O_4N = H_2N \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Versetzen einer durch Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Mesitylsäure  $C(CH_3)_3 - CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 3366) mit Kaliumpermanganat, neben asymm. Dimethyl-succinimid (PINNER, B. 14, 1075; 15, 580). — Schmilzt bei  $84-85^\circ$ . Zersetzt sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd bei  $135^\circ$ . —  $KC_6H_{11}O_4N + 2H_2O$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Dimethylmalonsäure-methylester-amid**  $C_6H_{11}O_4N = H_2N \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von Ammoniak in die absolut-ätherische Lösung der Verbindung  $CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C \begin{array}{c} \nearrow O \\ \searrow \end{array} \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ ,



, die aus Dimethylacetessigsäuremethylester und konz. Salpetersäure entsteht (PERKIN, Soc. 83, 1241). — Nadeln (aus Äther). F:  $85-86^\circ$ .

**Dimethylpropandiamid, Dimethylmalonsäurediamid**  $C_6H_{10}O_4N_2 = (CH_3)_2C(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus Dimethylmalonsäuredimethylester mittels konz. wäbr. Ammoniaks (PERKIN, Soc. 83, 1242; H. MEYER, B. 39, 199; M. 27, 46). Bei der Einw. von konz. wäbr. Ammoniak

auf Dimethylmalonsäuredichlorid (H. M., B. 39, 200; vgl. BÖTTCHER, Ch. Z. 30, 272). Aus Dimethylmalonsäuredichlorid durch Eintragen in eine ätherische Lösung von Ammoniak oder durch Verreiben mit Ammoniumcarbonat (E. FISCHER, DILTHEY, B. 35, 855). Bei der Einw. von konz. wäßr. Ammoniak auf die Verbindung  $C_4H_{10}O_5N_2$ , die aus Dimethylacetessigsäuremethylester und konz. Salpetersäure entsteht (P., Soc. 83, 1241). — Krystalle (aus Wasser). F:  $269^\circ$  (korr.) (P., Soc. 83, 1242),  $263^\circ$  (korr.) (H. M., M. 27, 46),  $261^\circ$  (korr.) (E. F., D., B. 35, 855). — Wird durch Alkalien schwerer als Malonamid, aber viel leichter als Diäthylmalonamid verseift (F., D., B. 35, 853). Gibt beim Erhitzen mit Kohlensäure-dimethylester oder -diäthylester in Gegenwart von Alkalialkoholat im Autoklaven auf  $120^\circ$  C.C-Dimethyl-barbitursäure (BAYER & Co., D. R. P. 163136; C. 1905 II, 1141).

Dimethylpropannitrilsäure, Dimethylmalonsäuremononitril,  $\alpha$ -Cyan-isobuttersäure, Dimethylcyanessigsäure  $C_5H_8O_5N = NC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation des Oxypivalinsäurenitrils oder seines Essigsäureesters mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung (BÖHM, M. 27, 952). — Blätter. F:  $56-57^\circ$ .

Dimethylmalonsäure-methylester-nitril  $C_5H_8O_5N = NC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Unter den Einwirkungsprodukten eines Gemisches von Malonsäurenitril, Methyljodid und Natriummethylat findet sich der Iminoäther  $NC \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ , den man durch kalte konz. Salzsäure zerlegt (HESSE, Am. 18, 743). — Öl. Kp<sub>20</sub>:  $76-78^\circ$ .

Dimethylpropanamidnitril, Dimethylmalonsäure-amid-nitril,  $\alpha$ -Cyan-isobutyramid, Dimethylcyanacetamid  $C_5H_8ON_2 = NC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von Cyanacetamid mit Natriumäthylat und Methyljodid (ERRERA, G. 26 I, 208). — Triklin pinakoidale (LA VALLE, G. 26 I, 208) Tafeln (aus Alkohol). F:  $105-106^\circ$ . Sublimierbar. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (E.).

Dimethylpropandinitril, Dimethylmalonsäuredinitril  $C_5H_8N_2 = (CH_3)_2C(CN)_2$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Cyan-isobutyramid mit 1 Mol.-Gew. Phosphorsäureanhydrid auf  $170^\circ$  (ERRERA, BERTÉ, G. 26 II, 224). Aus dem Disilber- oder Dinatrium-Salz des Malonsäuredinitrils mit Methyljodid (HESSE, Am. 18, 732, 738). — Krystalle (aus Ligroin). Riecht campherartig. Sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur in Nadeln. F:  $31-32^\circ$ . Kp:  $169,5^\circ$  (korr.); Kp<sub>22</sub>:  $62-66^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

$\alpha\alpha$ -Dichlor-propan- $\beta\beta$ -dicarbonsäure-diäthylester, Methyl-[dichlormethyl]-malonsäure-diäthylester  $C_5H_{10}O_4Cl_2 = CHCl_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei der Einw. eines Überschusses von Chloroform auf Natriummethylmalonester neben dem Chlormethylenbis-methylmalonester  $CHCl[C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2$  (KÖTZ, ZÖRNIG, J. pr. [2] 74, 443). — Öl. Kp<sub>15</sub>:  $129^\circ$ . — Reduziert beim Kochen ammoniakalische Silberlösung in Gegenwart von etwas Natronlauge.

## 5. Dicarbonsäuren $C_6H_{10}O_4$ .

1. **Hexandisäure, Butan- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure, Adipinsäure**  $C_6H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . V. Im Rübensaft (v. LIPPMANN, B. 24, 3302). — B. Durch Verseifung des Dinitrils, welches aus 1,4-Dibrom-butan bzw. 1,4-Dijod-butan durch Umsetzung mit Kaliumcyanid in 80%igem Alkohol gewonnen werden kann (HAMONET, C. r. 132, 346; HENRY, C. 1901 II, 807; R. 21, 2). Neben Sebacinsäure durch Einw. von  $CO_2$  auf das Gemisch von Magnesiumverbindungen, das aus 1,4-Dibrom-butan bei der Behandlung mit Magnesium entsteht (GAUTHIER, A. ch. [8] 16, 349). Aus  $\beta$ -Jod-propionsäure durch Erhitzen mit molekularem Silber anfangs auf  $100-120^\circ$ , schließlich auf  $150-160^\circ$  (WISLIZENUS, A. 149, 221) oder mit fein verteiltem Kupfer auf  $160^\circ$  (INCE, Soc. 67, 159). Der Diäthylester entsteht als Nebenprodukt der Einw. von Natriummalonsäurediäthylester auf Äthylenchlorid (LEAN, LEES, Soc. 71, 1063, 1067). — Beim Erhitzen von Butan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tricarbonsäure auf  $150^\circ$  (MONTMARTINI, R. A. L. [5] 4 II, 110; G. 26 II, 263). Beim Kochen von  $\delta$ -Cyan-butan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure-diäthylester mit verdünnter Schwefelsäure (MELLOE, Soc. 79, 130). Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von Butan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester mit Natriumäthylatlösung unter Druck auf  $100^\circ$  (LEAN, LEES, Soc. 71, 1068). Die Säure entsteht bei der Verseifung von  $\alpha,\alpha'$ -Dicyan-adipinsäurediäthylester mittels alkoholischer Kalilauge (BEST, THORPE, Soc. 95, 699). Bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf 2-Imino-

3-cyan-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester 
$$\begin{array}{c} CH_2-CH(CN) \\ | \\ CH_2-CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{array} \xrightarrow{C:NH} \text{(CARPENTER, H. PERKIN, Soc. 75, 929; BEST, THORPE, Soc. 95, 686, 696).}$$

Der Dimethylester entsteht bei der Elektrolyse von Bernsteinsäureanhydrid in Methylalkohol in Gegenwart von Natriummethylat (BOUVEAULT, Bl. [3] 29, 1042). Der Diäthylester entsteht bei der Elektrolyse des bernsteinäthylestersäuren Kaliums (CRUM BROWN, WALKER, A. 261, 117; R. MEYER, JÄGER,



Cyclohexanol einfließen und setzt das Sieden dann noch 10 Minuten fort (BOUVEAULT, LOQUIN, *Bl.* [4] 3, 438). — Man trägt allmählich 100 g des durch Reduktion von Phenol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel entstehenden Gemisches von viel Cyclohexanol und wenig Cyclohexanon in 1000 g siedende Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 ein; beim Erkalten der erhaltenen Lösung scheidet sich die Adipinsäure aus (HOLLEMAN, VAN DER LAAN, SLIJFER, *R.* 24, 23). — Man gibt 20 g Cyclohexanon zu einer Lösung von etwa 40 g Soda in 250 ccm Wasser, läßt eine Lösung von 64,4 g Kaliumpermanganat in 2 Liter Wasser unter Kühlung durch Wasser zutropfen, filtriert nach erfolgter Entfärbung ab, engt das Filtrat stark ein und macht mit konz. Salzsäure stark sauer (ROSENLEW, *B.* 39, 2202). — Man gibt 20 g Cyclohexanon zu einer lauwarmen Lösung von 70 g Kaliumpermanganat und 10 g Kaliumcarbonat in 1400 g Wasser, läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Lösung entfärbt ist, filtriert, dampft das Filtrat auf 150 g ein und säuert mit 70 g konz. Salzsäure an (BLAISE, KÖHLER, *Bl.* [4] 5, 682). — Man erwärmt 100 g Sebacinsäure mit 500 g Salpetersäure (D: 1,42) auf dem Wasserbade und kocht, sobald die Gasentwicklung nachläßt, 30 Stunden über freiem Feuer, indem man die verdampfende Salpetersäure von Zeit zu Zeit ersetzt. Wenn beim Erkalten der Lösung nur noch eine geringe Abscheidung von Sebacinsäure erfolgt, verjagt man die Salpetersäure auf dem Wasserbade und nimmt den Rückstand mit heißem Wasser auf. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich etwas Sebacinsäure aus, die abfiltriert wird. Das Filtrat neutralisiert man mit einer heiß gesättigten Barytlösung. Es scheidet sich sofort bernsteinsäures Barium ab, das man abfiltriert. Die Mutterlauge des bernsteinsäuren Bariums werden auf etwa 150 ccm eingeeengt. Beim Eindampfen scheidet sich adipinsäures Barium aus, das abgesaugt und mit Schwefelsäure zerlegt wird. Die vom adipinsäuren Barium abfiltrierte Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Tierkohle gekocht und eingeeengt, wobei glutarsäures Barium auskristallisiert. Man filtriert das Salz ab und dampft das Filtrat ein. Das hierbei erhaltene, amorphe Produkt löst man in Wasser, gibt zu der Lösung einen Überschuß von Salzsäure, entfernt durch Konzentrieren der Lösung den größten Teil des Chlorbariums und schüttelt dann wiederholt mit Äther aus. Die ätherische Lösung befreit man von dem Lösungsmittel, nimmt den Rückstand mit heißem Benzol auf und reinigt die sich ausscheidende Adipinsäure durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser (BÖDTKER, Inaugural-Dissertation [Leipzig 1891], S. 4). Über ein weiteres Verfahren zur Trennung der bei der Oxydation der Sebacinsäure entstehenden Säuren: Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure mittels der Bariumsalze vgl. CABETTE, *C. r.* 101, 1499. Die bei der Oxydation von Ricinusöl durch Salpetersäure erhaltene Adipinsäure befreit man von beigemengter Korksäure durch aufeinander folgende Behandlung mit Äther und mit Wasser; die Adipinsäure ist in ersterem schwerer löslich, in letzterem leichter löslich als die Korksäure (DIETERLE, HELL, *B.* 17, 2221). Trennung der Adipinsäure von Bernsteinsäure, Glutarsäure und Pimelinsäure: BOUVEAULT, *Bl.* [3] 19, 562.

Monoklin prismatische (BRUGNATELLI, *Z. Kr.* 26, 298; *B.* 29, 485) Krystalle (aus Essigester). Zur Krystallform vgl. auch FOCK, *B.* 19, 1266. F: 149–149,5° (KRAFFT, NOERDLINGER, *B.* 22, 818), 150° (HAMONET, *C. r.* 132, 346), 150,6° (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 210), 151° (MANNICH, HANCOU, *B.* 41, 575), 153–153,5° (KORT.) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 29, 485).  $Kp_{100}$ : 265°;  $Kp_{50}$ : 244,5°;  $Kp_{15}$ : 216,5°;  $Kp_{10}$ : 205,5° (KRAFFT, NOERDLINGER, *B.* 22, 818). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 1,44 Tle. Säure (DIETERLE, HELL, *B.* 17, 2222). 100 ccm der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei 15° 1,4 Tle. Säure (LAMOUBOUX, *C. r.* 128, 999). 100 Tle. Äther lösen bei 15° 0,605 Tle., bei 19° 0,633 Tle. Säure (DIETERLE, HELL, *B.* 17, 2222). Leicht löslich in Alkohol (ARFFE, *Z.* 1865, 301). Molekulare Verbrennungswärme für konstantes Volum: 668,6 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 210). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $3,71 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 283),  $3,76 \times 10^{-4}$  (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 194),  $3,77 \times 10^{-4}$  (VOERMAN, *R.* 23, 277). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die zweite Stufe  $k_2$ :  $2,4 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 220). Neutralisationswärme: MASSOL, *Bl.* [3] 23, 100. — Adipinsäure krystallisiert aus heißer, starker Salpetersäure auch nach längerem Kochen unverändert aus (DIETERLE, HELL, *B.* 17, 2222). Geht durch mehrstündiges Erhitzen mit. Essigsäureanhydrid zunächst in Adipinsäureanhydrid über, welches beim langsamen Destillieren unter gewöhnlichem Druck Cyclopentanon  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \end{matrix}$  (Syst. No. 612) liefert (BLANC, *C. r.* 144, 1357; *Bl.* [4] 3, 779). Bei der Destillation des adipinsäuren Calciums entstehen Cyclopentanon und die Verbindung  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$  (Syst. No. 620) (HENTZSCHEL, WISLICIENUS, *A.* 275, 312; WALLACH, *B.* 29, 2964). Beim Erhitzen des Calciumsalzes mit viel gelöschem Kalk erfolgt wesentlich Spaltung nach der Gleichung:  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 = 2\text{CO}_2 + \text{C}_4\text{H}_8$  (HANBIOT, *Bl.* [2] 45, 80). Adipinsäures Kalium gibt bei der Elektrolyse in wäbr. Lösung Kohlensäure und ein Gemisch von Butylen an der Anode (VANZETTI, *R. A. L.* [5] 15 I, 575; *G.* 37 II, 340).

**Adipinsäure Salze.** Ammoniumsalz. a) Salz der Säure aus Tropilen. Krystallisiert triklin pinakoidal (BÜCKING, A. 217, 141). — b) Salz der Säure anderer Herkunft  $(NH_4)_2 C_6 H_{10} O_4$  (WEIDEL, M. 11, 524). Krystallisiert monoklin prismatisch (BÜCKING, A. 217, 143; vgl. ARPPE, J. pr. [1] 95, 207; v. LANG, M. 11, 524; Z. Kr. 25, 517; BRUGNATELLI, Z. Kr. 26, 299). 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 39,97 Tle. Salz (DIETERLE, HELL, B. 17, 2223). Verliert bei 100° die Hälfte des Ammoniaks und geht dabei in das saure Ammoniumsalz über. Beim Erhitzen auf 120–150° entweicht alles Ammoniak unter Bildung der freien Säure (D., H.). —  $Na_2 C_6 H_{10} O_4 + 2 H_2 O$ . Krystallmasse (AR., J. pr. [1] 95, 206; Z. 1865, 301). —  $Na_2 C_6 H_{10} O_4 + \frac{1}{2} H_2 O$ . Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 58,49 Tle. und bei 100° 57,29 Tle. Salz (D., H., B. 17, 2222). —  $K_2 C_6 H_{10} O_4 + K_2 C_6 H_5 O_4$ . Nadeln (AR., J. pr. [1] 95, 206; Z. 1865, 301). —  $K_2 C_6 H_{10} O_4$ . Zerfließliche Körner. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 65,12 Tle. Salz (D., H., B. 17, 2222). —  $Cu C_6 H_5 O_4 + H_2 O$ . Blaugrünes Pulver. Geht in Berührung mit Wasser in das Salz  $Cu C_6 H_5 O_4 + 2 H_2 O$  über (D., H., B. 17, 2226). —  $Cu C_6 H_5 O_4 + 2 H_2 O$ . Tiefblaue Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,024 Tle. und bei 100° 0,063 Tle. wasserfreies Salz (D., H., B. 17, 2227). —  $Ag_2 C_6 H_5 O_4$  (AR., J. pr. [1] 95, 207; Z. 1865, 301). Blättchen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 0,0166 Tle. und bei 100° 0,0491 Tle. Salz (D., H., B. 17, 2227). —  $Mg C_6 H_5 O_4 + 4 H_2 O$ . Prismatische Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 25,01 Tle. und bei 100° 21,71 Tle. wasserfreies Salz (D., H., B. 17, 2224). —  $Ca C_6 H_5 O_4 + H_2 O$ . Nadeln (AR., J. pr. [1] 95, 206; Z. 1865, 301). 100 Tle. Wasser lösen bei 13° 4,02 Tle., bei 17° 4,09 Tle. und bei 100° 1,20 Tle. wasserfreies Salz (D., H., B. 17, 2224). —  $Sr C_6 H_5 O_4$ . Wasserhaltige Krystallmasse. Enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 13,61 Tle. und bei 100° 2,72 Tle. wasserfreies Salz (D., H., B. 17, 2224). —  $Ba C_6 H_5 O_4$ . Krystallpulver (AR., J. pr. [1] 95, 206; Z. 1865, 301). 100 Tle. Wasser lösen bei 12° 12,04 Tle. und bei 100° 7,47 Tle. Salz (D., H., B. 17, 2223). —  $Zn C_6 H_5 O_4 + 2 H_2 O$ . Krystallinisch. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 0,168 Tle. und bei 100° 0,043 Tle. wasserfreies Salz (D., H., B. 17, 2226). —  $Cd C_6 H_5 O_4 + 2 H_2 O$ . Krystalle (AR., J. pr. [1] 95, 206; Z. 1865, 301). 100 Tle. Wasser lösen bei 10° 0,267 Tle. und bei 100° 0,217 Tle. wasserfreies Salz (D., H., B. 17, 2226). —  $Hg C_6 H_5 O_4$ . Krystallinisch. 100 Tle. Wasser lösen bei 11° 0,0287 Tle. und bei 100° 0,0125 Tle. Salz (D., H., B. 17, 2227). —  $Pb C_6 H_5 O_4$ . Nadeln (AR., J. pr. [1] 95, 207; Z. 1865, 301). Blättchen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 12,5° 0,0206 Tle. und bei 16° oder bei 100° 0,0217 Tle. Salz (D., H., B. 17, 2227). —  $Mn C_6 H_5 O_4 + H_2 O$ . Krystallpulver (D., H., B. 17, 2225). —  $Mn C_6 H_5 O_4 + 2 H_2 O$ . Krystallinisch. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 12,63 Tle. und bei 100° 2,71 Tle. wasserfreies Salz (D., H., B. 17, 2225). —  $Co C_6 H_5 O_4 + 2 H_2 O$ . Purpurrote Krystalle (D., H., B. 17, 2225). —  $Co C_6 H_5 O_4 + 4 H_2 O$ . Blaurote Prismen. Wird bei 110° wasserfrei und färbt sich dabei intensiv blauviolett. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 1,56 Tle. und bei 100° 3,09 Tle. wasserfreies Salz (D., H., B. 17, 2225). —  $Ni C_6 H_5 O_4 + 4 H_2 O$ . Apfelgrüne Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,65 Tle. und bei 100° 4,07 Tle. wasserfreies Salz (D., H., B. 17, 2225).

**Monomethylester der Adipinsäure**  $C_7 H_{12} O_4 = HO \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylesters aus Adipinsäuredimethylester mittels Natriums in Toluol (BOUVEAULT, LOOQUIN, Bl. [4] 3, 435). — F: 3°.  $Kp_{10}$ : 162°.

**Dimethylester**  $C_8 H_{14} O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. und Darst. Man versetzt eine Suspension von 100 g Bernsteinsäureanhydrid in 150 g Methylalkohol mit einer Lösung von 23 g Natrium in 230 g Methylalkohol und elektrolysiert diese Lösung unter Kühlung durch Wasser, indem man Quecksilber als Kathode benutzt (BOUVEAULT, Bl. [3] 29, 1042). — Farblose Flüssigkeit. Erstarrt bei 0° krystallinisch. Schmilzt bei 8° (B., Bl. [3] 29, 1042). —  $Kp_{13}$ : 115° (B., Bl. [3] 29, 1043);  $Kp_{10}$ : 112° (B., Bl. [3] 29, 1046).

**Diäthylester**  $C_{10} H_{18} O_4 = C_2 H_5 \cdot O \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2 H_5$ . B. Siehe auch Adipinsäure. Aus Adipinsäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (ARPPE, J. pr. [1] 95, 208). Aus Adipinsäure und gewöhnlichem Alkohol mittels Schwefelsäure (BOUVEAULT, LOOQUIN, Bl. [4] 3, 439). — Flüssig.  $Kp$ : 245° (ARPPE, Z. 1865, 302);  $Kp_{13}$ : 130° (BOUVEAULT, Bl. [3] 29, 1045). — Gibt bei Einw. von Natriumäthylat die Natriumverbindung des Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters (DRECKMANN, A. 317, 51); die gleiche Verbindung entsteht bei der Einw. von Natrium in siedendem Benzol (DOBSON, FERNES, PERKIN jun., Soc. 95, 2015) oder in siedendem Toluol (BOUVEAULT, Bl. [3] 21, 1020), sowie von Natriumamid in Benzol (BOU., LOOQUIN, C. r. 146, 82; Bl. [4] 3, 440). Läßt man eine absolut-alkoholische Lösung des Diäthylesters zu Natrium fließen, so entsteht neben dem Cyclopentanon-carbonsäure-äthylester Hexandiyl-(1.6) in sehr geringer Menge (BOU., BLANC, C. r. 137, 329; Bl. [3] 31, 1204).

**Adipinsäureanhydrid**  $C_6 H_8 O_3 = \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \end{matrix} O$  (?) s. Syst. No. 2475.

**Adipinsäuredichlorid**  $C_6H_8O_4Cl_2 = ClOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ . *B.* Aus Adipinsäure und Phosphorpentachlorid (ÉTAIX, *A. ch.* [7] 9, 369). Beim Erwärmen von Adipinsäure mit Thionylchlorid (R. MEYER, JÄGER, *A.* 347, 49) auf 40° (BLAISE, KOEHLER, *C. r.* 148, 490; *Bl.* [4] 5, 683). — Flüssig. Siedet mit geringer Zersetzung bei 125–128° unter 11 mm Druck und bei 130–132° unter 18 mm Druck (ÉTAIX). — Gibt mit 2 Mol.-Gew. Natriummalonsäurediäthylester  $\beta, \gamma$ -Dioxo-octan- $\alpha, \alpha, \beta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester  $[-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_2$  (SCHEIBER, LUNGWITZ, *B.* 42, 1323). Die Reaktion mit Methylzinkjodid in Toluol führt zu Octandion-(2.7); analog verläuft die Reaktion mit  $C_2H_5 \cdot ZnI$  (B., K.).

**Hexanamidsäure, Adipinsäuremonoamid**  $C_6H_{11}O_2N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Adipinsäureanhydrid in Benzol mittels Ammoniaks (ÉTAIX, *A. ch.* [7] 9, 376). — Nadeln (aus Wasser). F: 125–130°.

**Hexandiamid, Adipinsäurediamid**  $C_6H_{11}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Adipinsäuredimethylester mit konz. wäbr. Ammoniak (HENRY, *J.* 1885, 1334; *C. r.* 100, 944). — Krystallpulver. F: 220°. Löslich bei 12,2° in 227 Tln. Wasser.

**Hexannitrilsäure, Adipinsäuremononitril,  $\delta$ -Cyan-valeriansäure**  $C_6H_8O_2N = NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Lösen des Natriumsalzes des Cyancyclopentanons  $NC \cdot CH \begin{smallmatrix} CO \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$  in Wasser (BEST, THORPE, *Soc.* 95, 711). — Flüssig. — Liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Adipinsäure. —  $AgC_6H_8O_2N$ . Krystallpulver.

**Hexandinitril, Adipinsäuredinitril,  $\alpha, \delta$ -Dicyan-butan**  $C_6H_8N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen von 25 g 1.4-Dibrom-butan mit 18 g Kaliumcyanid in etwa dem dreifachen Volum 80%igem Alkohol (HENRY, *C.* 1901 II, 807; *R.* 21, 2). Aus 1.4-Dijod-butan und Kaliumcyanid in siedendem Alkohol (THORPE, *Soc.* 95, 1902). — Etwas dickliche Flüssigkeit von bitterem und brennendem Geschmack. Erstarrt in einem Gemisch von festem Kohlendioxyd und Äther zu einer aus Nadeln bestehenden Masse, die zwischen 0° und +1° schmilzt (H.).  $Kp_{760}$ : 295° (H.);  $Kp_{80}$ : 180–182° (TH.).  $D_{20}^{25}$ : 0,951 (H.). Fast unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Äther, leicht löslich in Alkohol und Chloroform (H.).  $n_D^{20}$ : 1,4597 (H.). — Geht in siedender alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Natriumäthylat in Imino-cyan-cyclopentan  $\begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(CN) \\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix} \rangle C:NH$  über (TH.).

**3.4-Dichlor-hexandisäure,  $\beta, \beta'$ -Dichlor-adipinsäure**  $C_6H_8O_4Cl_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Sättigen einer Lösung von  $\Delta^{\beta, \gamma}$ -Hydromuconsäure in Eisessig mit Chlor (RUHEMANN, *Soc.* 57, 939). — Nadeln (aus Wasser). F: 200° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol. — Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Muconsäure.

**Diäthylester**  $C_{10}H_{18}O_4Cl_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Säure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (RUHEMANN, *Soc.* 57, 939). — Tafeln. F: 48–49°.

**2-Brom-hexandisäure,  $\alpha$ -Brom-adipinsäure**  $C_6H_8O_4Br = HO_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Adipinsäure und 2 At.-Gew. Brom im geschlossenen Rohr bei 160° (GAL, GAY-LUSSAC, *A.* 155, 250). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). F: 131° (INCE, *Soc.* 67, 159). — Wird durch Wasser teilweise zersetzt. Geht beim Kochen mit wäbr. Alkalien in  $\alpha$ -Oxy-adipinsäure über (GAL, GAY-LUSSAC; INCE).

**3-Brom-hexandisäure,  $\beta$ -Brom-adipinsäure**  $C_6H_8O_4Br = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch 4-stündiges Erhitzen von 10 g  $\Delta^{\beta, \gamma}$ -Hydromuconsäure mit 42 g einer 40%igen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Einschlußrohre auf 100° (WILLSTÄTTER, HOLLANDER, *B.* 34, 1819; *A.* 326, 82). — Prismen (aus Wasser oder Ameisensäure). F: 147° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser und heißer Ameisensäure, schwer in Äther, sehr wenig in Benzol.

**$\alpha, \beta$ -Dibrom-adipinsäure-dimethylester**  $C_8H_{12}O_4Br_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\Delta^{\alpha, \beta}$ -Dihydromuconsäuredimethylester in Chloroform mittels Broms (RUPE, *A.* 256, 22). — Nadeln. F: 84–85°.

**2.5-Dibrom-hexandisäure,  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-adipinsäure**  $C_6H_8O_4Br_2 = HO_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ .

*a)* Hochschmelzende Form, „A-2.5-Dibrom-adipinsäure“  $C_6H_8O_4Br_2 = HO_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Man läßt auf Adipinsäure Brom in Gegenwart von rotem Phosphor einwirken und zersetzt das erhaltene Bromid mit Wasser (AUWERS, BERNHARDT,

*B.* 24, 2231). Man führt Adipinsäure durch Phosphorpentachlorid in das Chlorid über, bromiert dieses bei Wasserbadtemperatur, behandelt das Reaktionsprodukt mit Eiswasser und äthert aus. Den gelben krystallinischen Rückstand der ätherischen Lösung löst man in 60° warmem Wasser; hierbei scheidet sich die hochschmelzende Dibromadipinsäure aus, während aus der wäßr. Mutterlauge durch Äther die stereoisomere, niedrig schmelzende Dibromadipinsäure (s. u.) erhalten wird (ROSENLEW, *B.* 37, 2090; LE SUEUR, *Soc.* 93, 718). — Nadeln oder Blättchen (aus Ameisensäure). F: 192–193° (LE S.), 191° (Zers.) (A., B.; R.). Leicht löslich in Äther, Essigester, unlöslich in kaltem Wasser und siedendem Benzol (R.). — Gibt beim Kochen mit Barytwasser die nicht spaltbare  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy-adipinsäure (R.).

b) Niedrigschmelzende Form, „B-2.5-Dibrom-adipinsäure“  $C_6H_8O_4Br_2 = HO_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Siehe oben bei der hochschmelzenden Form. — Krystalle (aus Ameisensäure). F: 138–139° (ROSENLEW, *B.* 37, 2091). Leicht löslich in Wasser, Äther und Essigester, unlöslich in Benzol und Ligroin (R.). — Gibt durch Kochen mit Barytwasser die spaltbare  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy-adipinsäure (R.).

Dimethylester einer  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-adipinsäure  $C_6H_{10}O_4Br_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man bromiert Adipinsäuredichlorid auf dem Wasserbade und trägt das Reaktionsprodukt in Methylalkohol ein (LE SUEUR, *Soc.* 95, 276). — Nadeln (aus Petroläther). F: 75–76°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Äther, schwer in Alkohol, Petroläther. — Beim Erhitzen mit Monoäthylanilin im Wasserbade entsteht

1-Phenyl-pyrrolidindicarbonsäure-(2.5)-dimethylester  

$$CH_3 \cdot O_2C \cdot CH \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$$

Diäthylester der  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-adipinsäure  $C_{10}H_{16}O_4Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .

a) Feste Form  $C_{10}H_{16}O_4Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Neben der flüssigen Form (s. u.) bei der Einw. von absolutem Alkohol auf das aus Adipinsäuredichlorid durch Bromieren erhaltene Produkt (LE SUEUR, *Soc.* 95, 276). Man behandelt Adipinsäure mit Brom und rotem Phosphor und trägt das rohe Bromid in absoluten Alkohol ein (WILLSTÄTER, LESSING, *B.* 35, 2066). Beim Aufbewahren des flüssigen  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-adipinsäurediäthylesters (LE S.). — Vierende Prismen (aus Alkohol und Petroläther). F: 67° (LE S.), 65,5–66,5° (W., L.). Unlöslich in Wasser; schwer löslich in kaltem Alkohol; sonst leicht löslich (W., L.). — Liefert bei Einw. von Methylamin in Benzollösung und nach-

folgender Verseifung 1-Methyl-pyrrolidindicarbonsäure-(2.5)  

$$HO_2C \cdot CH \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H$$
 (W., L.). Gibt beim Erhitzen mit Äthylanilin 1-Phenyl-pyrrolidindicarbonsäure-(2.5)-diäthylester und etwas  $\alpha,\alpha'$ -Bis-[äthylanilino]-adipinsäurediäthylester (LE S.).

b) Flüssige Form  $C_{10}H_{16}O_4Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Siehe oben bei der festen Form. Dickes Öl.  $Kp_{25}$ : 204–206° (LE SUEUR, *Soc.* 95, 275). — Geht beim Stehen teilweise in die feste Form über.

3.4-Dibrom-hexandisäure,  $\beta,\beta'$ -Dibrom-adipinsäure  $C_6H_8O_4Br_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Übergießen von  $\beta,\beta'$ -Dihydromuconsäure mit Brom (BAEYER, RUPE, *A.* 256, 19). Aus  $\beta,\beta'$ -Dihydromuconsäure in heißem Eisessig mittels Broms (LIMPRICHT, *A.* 165, 272; BAEYER, RUPE, *A.* 256, 19). Aus  $\beta,\beta'$ -Dihydromuconsäure in Wasser mittels Broms (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 57, 374, 375; RUH., *Soc.* 57, 938). — Nadeln. F: 196° (H. MEYER, *M.* 22, 795), 190° (Zers.) (L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser, weniger in kaltem (L.). — Wird in Wasser von Natriumamalgam in  $\beta,\beta'$ -Dihydromuconsäure übergeführt (L.). Gibt bei Behandlung mit Silberoxyd Muconlactonsäure  

$$OC \begin{array}{c} \diagup \\ O \end{array} C_4H_5 \cdot CO_2H$$
 (Syst. No. 2619) (LIMPRICHT, *A.* 165, 274; vgl. BAEYER, RUPE, *A.* 256, 22). Liefert beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Muconsäure (BAEYER, RUPE, *A.* 256, 23).

Dimethylester  $C_6H_{10}O_4Br_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Einw. von Brom auf den in Chloroform gelösten Hydrochlormuconsäuredimethylester (dargestellt aus Dichlormuconsäuredimethylester mit Zinkstaub und Eisessig) (BAEYER, RUPE, *A.* 256, 20). Durch aufeinander folgende Behandlung von  $\beta,\beta'$ -Dibrom-adipinsäure mit Thionylchlorid und mit Methylalkohol (H. MEYER, *M.* 22, 796). — Nadeln (R.). F: 84° (H. M.).

Diäthylester  $C_{10}H_{16}O_4Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta,\beta'$ -Dibrom-adipinsäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 57, 372). Aus Hydromuconsäurediäthylester und Brom (R., BL., *Soc.* 57, 372). — F: 64°;  $Kp_{60}$ : 212°. — Gibt mit konz. wäßr. Ammoniak Muconsäurediamid.

**x.x-Dibrom-adipinsäure**  $C_6H_8O_4Br_2 = C_4H_6Br_2(CO_2H)_2$ . *B.* Aus Adipinsäure und 4 At.-Gew. Brom bei 160° (GAL, GAY-LUSSAC, A. 155, 249). — Gelbliches Pulver. — Geht beim Lösen in Wasser in eine Dioxiyadipinsäure über.

**2.3.4-Tribrom-hexandisäure,  $\alpha,\beta,\beta'$ -Tribrom-adipinsäure (?)**  $C_6H_7O_4Br_3 = HO_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?). *B.* Beim Versetzen einer heißen  $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Hydromuconsäure-Lösung mit überschüssigem Brom (LIMPRICHT, A. 165, 269). — Nadeln. F: 177—180°. — Geht beim Kochen mit Baryt in  $\alpha,\beta,\beta'$ -Trioxyadipinsäure (?) über.

**2.3.4.5-Tetrabrom-hexandisäure,  $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -Tetrabrom-adipinsäure**  $C_6H_6O_4Br_4 = HO_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von Mxconsäure mit Brom auf dem Wasserbade (BAEYER, RUPE, A. 256, 27; RUHEMANN, DUFTON, Soc. 59, 750). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Verkohlt gegen 250°, ohne zu schmelzen (BAEYER, RUPE). Kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem, verdünntem Alkohol, in Äther und Eisessig (BAEYER, RUPE). — Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht das Lacton  $C_6H_6O_4Br_2$  einer Dibromdioxiyadipinsäure (RUHEMANN, DUFTON).

**Dimethylester**  $C_8H_{10}O_4Br_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch aufeinander folgende Behandlung von  $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -Tetrabrom-adipinsäure mit Phosphor-pentachlorid und mit Methylalkohol (BAEYER, RUPE, A. 256, 27). — Nadeln. F: 74°.

**Diäthylester**  $C_{10}H_{14}O_4Br_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Muconsäurediäthylester mit Brom im Sonnenlicht (RUHEMANN, DUFTON, Soc. 59, 753). — Prismen (aus Alkohol). F: 70—71°.

**2. 2-Methyl-pentandisäure, Butan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl-glutar-säure**  $C_6H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von  $\gamma$ -Cyan-valeriansäure  $CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit Natronlauge (W. WISLICIENUS, A. 233, 115). Beim Kochen von  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -cyan-buttersäureäthylester  $NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit 50%iger Schwefelsäure (HOWLES, THORPE, UDALL, Soc. 77, 947). Beim Erhitzen von  $\alpha,\gamma$ -Dicyan-butan  $NC \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$  mit rauchender Salzsäure (FRANKE, KOHN, M. 23, 745). Man erhitzt  $\alpha$ -Methyl-butylolacton  $\begin{matrix} H_3C-CH-CH_3 \\ | \\ H_3C-O-CO \end{matrix}$  mit gepulvertem Kalium-

cyanid im geschlossenen Rohr auf 270° und kocht das Reaktionsprodukt in wäbr. Lösung mit konz. Kalilauge (BLANC, Bl. [3] 33, 886, 890). — Man reduziert den  $\alpha$ -[Chlormethyl]-glutarsäure-diäthylester in wäbr.-alkoholischer Lösung mittels Natriumamalgams und Schwefelsäure bei 40—60° und verseift das Reaktionsprodukt mit Kalilauge auf dem Wasserbade (WEIDEL, M. 11, 505). Man behandelt  $\alpha$ -Methylen-glutarsäure  $HO_2C \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit Bromwasserstoff in Eisessig und reduziert die erhaltene Säure in Natriumdicarbonatlösung mit Natriumamalgam unter Einleiten von  $CO_2$  (v. PECHMANN, RÖHM, B. 34, 428). Bei der Reduktion der aus Cyclobutandicarbonsäure-(1.3) durch HBr entstehenden Brom-methylglutarsäure (F: 106—107°, S. 656—657) in verdünnter Sodalösung mit Natriumamalgam (PERKIN, SIMONSEN, Soc. 95, 1174). — Beim Kochen von Butan- $\alpha,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure-triäthylester mit Salzsäure (AUWERS, A. 292, 210; MELLOR, Soc. 79, 128). Wird als Anhydrid neben asymm. Dimethylbernsteinsäureanhydrid erhalten, wenn man  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester mit Natriummalonester kondensiert, das erhaltene Estergemisch mit Kalilauge verseift, die durch Salzsäure in Freiheit gesetzten Säuren auf 200° erhitzt und das erhaltene Gemisch fraktioniert destilliert; die bei 270—290° siedende Fraktion liefert beim Kochen mit Wasser  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure (BISCHOFF, JAUNSNICKER, B. 23, 3400; vgl. B. 23, 3395). — Beim Kochen von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -oxy-glutarsäure  $CH_3 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor (KREKELEB, B. 19, 3270). Aus dem  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -aceto-glutarsäure-diäthylester  $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und konz. alkoholischer Kalilauge (J. WISLICIENUS, LIMPACH, A. 192, 134). Bei der Reduktion von  $\alpha$ -Methylen-glutarsäure (vgl. FICHTER, BEISSWENGER, B. 36, 1203) in Wasser mittels Natriumamalgams (WEIDEL, M. 11, 514). Beim Erhitzen von trans- $\alpha$ -Methyl-glutaconsäure (vgl. FEIST, POMME, A. 370, 61) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im geschlossenen Rohr auf 170—190° (v. SMOLUCHOWSKI, M. 15, 63). Bei 21-stündigem Kochen von Saccharon (Syst. No. 2625) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (KILLANT, A. 218, 369). — Bei der Oxydation von Campherphoron (Syst. No. 616) in wäbr. Suspension mittels 4%iger Kaliumpermanganatlösung (KÖNIGS, EPPENS, B. 25, 265). Bei der Oxydation von Carvenon (Syst. No. 617) mittels 2%iger Kaliumpermanganatlösung (TIEMANN, SEMMLER, B. 31, 2890). Man oxydiert 1-Methyl-cyclopentanon-(3)-carbonsäure-(1) mit Kaliumpermanganat in neutraler bezw. schwach alkalischer Lösung und destilliert das Oxydationsprodukt im Vakuum (SEMMLER, BARTELT, B. 39, 3962).

Prismen (aus Wasser). F: 77–78° (AUWERS, A. 202, 210), 77,5° (KÖNIGS, EFFENS, B. 25, 265). Beginnt beim langsamen Erhitzen bei 77° zu schmelzen, schmilzt erst bei 80° zu einer klaren Flüssigkeit (FRANKE, KOHN, M. 23, 742).  $Kp_{41}$ : 222° (geringe Anhydridbildung) (AUWERS, A. 202, 210);  $Kp_{22}$ : 214–215° (TIEMANN, SEMMLER, B. 31, 2892);  $Kp_{12}$ : 205–208° (SEMMLER, BARTELT, B. 39, 3962). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, weniger löslich in Benzol (TIEMANN, SEMMLER). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 670,5 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, J. pr. [2] 40, 214). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $5,4 \times 10^{-5}$  (BETHMANN, Ph. Ch. 5, 405),  $5,2 \times 10^{-5}$  (WALDEN, Ph. Ch. 8, 486); bei 24,4°:  $5,4 \times 10^{-5}$  (MELLOR, Soc. 79, 128). — Gibt beim Erwärmen mit Acetylchlorid das Anhydrid  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \quad \quad | \\ CO \quad \quad O \end{matrix}$  (Syst. No. 2475) (AUWERS, A. 202, 210). Beim Destillieren des Natriumsalzes mit „Phosphortrisulfid“ entsteht  $\beta$ -Methyl-penthiophen  $\begin{matrix} CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ CH-S-CH \end{matrix}$  (Syst. No. 2364) (KREKELER, B. 19, 3270).

$Ag_2C_6H_8O_4$ . Amorph. In Wasser unlöslich (W. WISLICIENUS, A. 233, 116). —  $PbC_6H_8O_4 + H_2O$ . Warzen. Schwer löslich in kochendem Wasser (KÖNIGS, EFFENS, B. 26, 810).

2-Methyl-pentannitril-(1)-säure-(5),  $\gamma$ -Cyan-butan- $\alpha$ -carbonsäure,  $\gamma$ -Cyan-n-valeriansäure  $C_6H_9O_3N = NC \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Das Kaliumsalz entsteht bei 2–3-stündigem Erhitzen von 10 g des Lactons der  $\gamma$ -Oxy-valeriansäure mit 8 g Kaliumcyanid auf 280–290° (W. WISLICIENUS, A. 233, 113). — Prismen (aus Äther). F: 95–96°. Zersetzt sich beim Destillieren an der Luft. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Benzol, sehr leicht in Chloroform, schwerer in Äther. — Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Ammoniak und  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure.

Äthylester der 2-Methyl-pentan-nitril-(5)-säure-(1),  $\delta$ -Cyan-butan- $\beta$ -carbon-säure-äthylester,  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -cyan-buttersäure-äthylester  $C_8H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Man erwärmt  $\alpha$ -Methyl-acrylsäureäthylester mit Natriumcyanessigsäureäthylester in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade und destilliert das Reaktionsprodukt unter gewöhnlichem Druck (HOWLES, UDALL, THORPE, Soc. 77, 947). — Flüssig.  $Kp$ : 210°. — Liefert beim Verseifen mit 50%iger Schwefelsäure  $\alpha$ -Methyl-glutar-säure.

2-Methyl-pentandinitril,  $\alpha, \gamma$ -Dicyan-butan,  $\alpha$ -Methyl-trimethylencyanid  $C_6H_8N_4 = NC \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Aus 1,3-Dibrom-butan und Kaliumcyanid in wäbr.-alkoholischer Lösung (FRANKE, KOHN, M. 23, 744). — Flüssig.  $Kp$ : 269–271°.  $Kp_{12}$ : 134°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther (F., K., M. 23, 745). — Liefert bei Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol 1,5-Diamino-2-methyl-pentan und 3-Methyl-piperidin (F., K., M. 23, 878). Wird durch konz. Salzsäure zu  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure verseift (F., K., M. 23, 745).

Diäthylester der 2<sup>1</sup>-Chlor-2-methyl-pentandisäure,  $\delta$ -Chlor-butan- $\alpha, \gamma$ -dicarbon-säure-diäthylester,  $\alpha$ -[Chlormethyl]-glutarsäure-diäthylester  $C_{10}H_{17}O_4Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2-Methylol-pentandisäure in absolutem Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (WEIDEL, M. 11, 504). — Öl.  $Kp_{60}$ : 184°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Reduziert man den Ester in wäbr.-alkoholischer Lösung mittels Natriumamalgams und Schwefelsäure bei 40–60° und verseift das Reaktionsprodukt mit Kalilauge, so erhält man die  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure.

2-Brom-2-methyl-pentandisäure,  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -methyl-glutarsäure  $C_6H_9O_4Br = HO_2C \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder 2<sup>1</sup>-Brom-2-methyl-pentandisäure,  $\alpha$ -[Brom-methyl]-glutarsäure  $C_6H_9O_4Br = HO_2C \cdot CH(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Methylen-glutarsäure  $HO_2C \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  durch Bromwasserstoff in Eisessig (v. PECHMANN, RÖHM, B. 34, 428). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 112° (v. P., R.), 110–111° (FICHTER, BEISSWENGER, B. 36, 1203).

3-Brom-2-methyl-pentandisäure,  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -methyl-glutarsäure  $C_6H_9O_4Br = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder 4-Brom-2-methyl-pentandisäure,  $\alpha'$ -Brom- $\alpha$ -methyl-glutarsäure  $C_6H_9O_4Br = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus trans- $\alpha$ -Methyl-glutaconsäure  $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$  und Bromwasserstoff in Eisessig im geschlossenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur (FEIST, POMME, A. 370, 72). — Nadeln (aus Chloroform). F: 141°. Ziemlich schwer löslich in Chloroform und Benzol.

4-Brom-2-methyl-pentandisäure,  $\alpha'$ -Brom- $\alpha$ -methyl-glutarsäure  $C_6H_9O_4Br = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$  oder 2<sup>1</sup>-Brom-2-methyl-pentandisäure,  $\alpha$ -[Brom-methyl]-glutarsäure  $C_6H_9O_4Br = HO_2C \cdot CH(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen

von cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) mit einer bei 0° gesättigten wäbr. Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1174). — Nadeln (aus Benzol). F: 106–107°. Leicht löslich in Äther, Wasser, Ameisensäure, schwer in Chloroform, Petroläther. — Natriumamalgam reduziert in verdünnter Sodalösung zu  $\alpha$ -Methylglutarsäure.

**3.4-Dibrom-2-methyl-pentandisäure,  $\beta$ , $\alpha'$ -Dibrom- $\alpha$ -methyl-glutarsäure**  $C_6H_8O_4Br_2 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. FEIST, POMME, *A.* **370**, 61. *B.* Aus trans- $\alpha$ -Methyl-glutaconsäure in Wasser mittels Broms (v. SMOLUCHOWSKI, *M.* **15**, 62). — Krystalle (aus Äther). F: 160° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, fast unlöslich in Benzol und Ligroin.

**2.2<sup>1</sup>-Dibrom-2-methyl-pentandisäure,  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -[brommethyl]-glutarsäure**  $C_6H_8O_4Br_2 = HO_2C \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methylen-glutarsäure und Brom in Eisessig (FICHTER, BEISSWENGER, *B.* **36**, 1203). — Nadelchen (aus Benzol + Petroläther). F: 149–150°.

**2.4.2<sup>1</sup>-Tribrom-2-methyl-pentandisäure,  $\alpha$ , $\alpha'$ -Dibrom- $\alpha$ -[brommethyl]-glutarsäure**  $C_6H_7O_4Br_3 = HO_2C \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Man digeriert cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) mit Phosphorpentachlorid, erhitzt das Reaktionsprodukt mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100° und zersetzt das Säurechlorid mit Eis (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1172). — Tafeln (aus Äther). F: 172° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Ameisensäure, heißem Wasser, schwer in Benzol, Chloroform, Petroläther.

**Dimethylester**  $C_8H_{11}O_4Br_3 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem (nicht isolierten) Dichlorid der Säure mit Methylalkohol (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1173). — Gelbliches Öl. — Reduziert man den Ester mit Zinkstaub und Essigsäure und verseift das Reaktionsprodukt mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man die cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3).

**3. 2-Methylsäure-pentansäure, Butan- $\alpha$ , $\alpha$ -dicarbonsäure, Propylmalonsäure**  $C_6H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . *B.* Man setzt Malonsäurediäthylester mit Propyljodid und Zink auf dem Wasserbade um, behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser und Salzsäure, unterwirft es der fraktionierten Destillation und verseift den dabei erhaltenen rohen (Dipropylmalonsäurediäthylester enthaltenden) Propylmalonsäurediäthylester (Kp: 218° bis 225°) durch alkoholische Kalilauge (FÜRTH, *M.* **9**, 309). — Tafeln (aus Benzol). F: 96° (FÜRTH, *M.* **9**, 310), 93,5° (MASSOL, *C. r.* **127**, 1223). 100 ccm der gesättigten wäbr. Lösung enthalten bei 0° 45,6, bei 50° 94,4 Tle. Säure (M., LAMOUROUX, *C. r.* **128**, 1000). Lösungswärme: M., *C. r.* **127**, 1223. Molekulare Verbrennungswärme: 674,7 Cal. (STROHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* **[2]** **40**, 211). Elektrolytische Dissoziationskonstante bei 25°:  $1,13 \times 10^{-3}$  (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 402),  $1,12 \times 10^{-3}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 449). Neutralisationswärme: MASSOL, *C. r.* **127**, 1223. — Gibt beim Erhitzen auf 180° n-Valeriansäure (F.). —  $CaC_6H_8O_4 + 2H_2O$ . Amorph (SALZER, *J. pr.* **[2]** **61**, 159).

**Diäthylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Malonsäurediäthylester, Propyljodid und Zink auf dem Wasserbade, neben Dipropylmalonsäurediäthylester (FÜRTH, *M.* **9**, 309). Aus Malonsäurediäthylester, Propylbromid oder -jodid und Natriumalkoholat (STIASSNY, *M.* **12**, 592; BISCHOFF, *B.* **28**, 2619). — Zur Reindarstellung vgl. MICHAEL, *J. pr.* **[2]** **72**, 551. — Flüssig. Kp<sub>771</sub>: 225,5–226° (korr.) (MICHAEL, *J. pr.* **[2]** **72**, 551); Kp: 221° (v. RUDZINSKI, *Fehlings Neues Handwörterbuch d. Chemie*, Bd. IV [Braunschweig 1886], S. 238); Kp<sub>330</sub>: 193,5–194,5° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **45**, 514). D<sub>15</sub><sup>25</sup>: 0,99309; D<sub>20</sub><sup>25</sup>: 0,98541 (P.); D<sub>20</sub><sup>25</sup>: 0,9897 (MICHAEL). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **45**, 514, 576. — Zur Reaktion zwischen Natriumpropylmalonester und Chloressigester vgl. MICHAEL, *B.* **38**, 3228; vgl. dagegen PAAL, *B.* **39**, 1436.

**Propylmalonsäure-äthylester-amid**  $C_8H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Neben Propylmalonsäurediamid aus Propylmalonsäurediäthylester mittels verflüssigten Ammoniaks im geschlossenen Rohr bei 16–17° oder mit konz. alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 130° (E. FISCHER, DILTHEY, *B.* **35**, 850). — Sublimiert auf dem Wasserbad in Nadeln. F: 101° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Propylmalonsäurediamid, Propylmalonamid**  $C_8H_{15}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Aus Propylmalonsäurediäthylester mit wäbr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (P. HENRY, *J.* **1889**, 638, 639). Neben Propylmalonsäureäthylesteramid aus Propylmalonsäurediäthylester mittels verflüssigten Ammoniaks im geschlossenen Rohr bei 16–17° oder mittels konz. alkoholischen Ammoniaks im geschlossenen Rohr bei 130° (E. FISCHER, DILTHEY, *B.* **35**, 850). Beim Erwärmen von Propylecyanacetamid mit Schwefelsäure

auf 100° (CONRAD, ZART, A. 340, 341). — Krystalle (aus Wasser). F: 184° (korr.) (E. F., D.), 183° (C., Z.), 182–183° (H.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (H.).

**Propylmalonsäuremononitril,  $\alpha$ -Cyan-n-valeriansäure, Propylcyanessigsäure**  $C_6H_9O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von 30%iger Kalilauge auf Propylcyanmalonsäurediäthylester  $C_6H_9 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (HALLER, BLANC, C. r. 132, 384). — Calciumsalz. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

**Propylmalonsäure-äthylester-nitril**  $C_8H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natriumcyanessigsäureäthylester in Alkohol mittels Propyljodids (P. HENRY, J. 1889, 637, 638). — Flüssig.  $Kp_{763}$ : 221–222°. D: 0,9822.

**Propylmalonsäure-amid-nitril,  $\alpha$ -Cyan-n-valeramid, Propylcyanacetamid**  $C_8H_{13}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Propylcyanessigsäureäthylester mit konz. wäbr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (P. HENRY, J. 1889, 638). Aus Propionaldehyd, Cyanessigsäureäthylester und wäbr. Ammoniak (GUARESCHI, C. 1903 II, 192). — Prismen (aus Äther). F: 124–124,5° (G.), 122° (CONRAD, ZART, A. 340, 341), 118° (P. H.).  $Kp$ : 281° (P. H.). Löslich in Äther und Chloroform (G.); ziemlich löslich in heißem Wasser (P. H.).

**Propylmalonsäuredinitril**  $C_8H_9N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN)_2$ . B. Beim Erhitzen von Propylcyanacetamid mit Phosphorsäureanhydrid (P. HENRY, J. 1889, 639, 640) im Vakuum (MERCK, D. R. P. 165693; C. 1906 I, 515). — Öl.  $Kp_{760}$ : 210° (M.);  $Kp_{763}$ : 216° bis 217° (P. H.).  $D_{18}$ : 0,9224 (P. H.).

**4-Brom-2-methylsäure-pentansäure-(1),  $\gamma$ -Brom-butan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, [ $\beta$ -Brom-propyl]-malonsäure**  $C_6H_9O_4Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Aus Allylmalonsäure und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in der Kälte (MARBURG, A. 294, 120 Anm.). Aus Methylvinaconsäure  $CH_3 \cdot \begin{matrix} CH \cdot CH_3 \\ \diagdown \\ C(CO_2H)_2 \end{matrix}$  (Syst. No. 964) und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (M., A. 294, 121). — Körnige Krusten (aus Chloroform). F: 107,5°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Chloroform, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — Beim Kochen mit Wasser entsteht Valerolactoncarbonsäure  $CH_3 - CH \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2619).

**Diäthylester der 5-Brom-2-methylsäure-pentansäure-(1),  $\delta$ -Brom-butan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure-diäthylester, [ $\gamma$ -Brom-propyl]-malonsäure-diäthylester**  $C_{10}H_{17}O_4Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus äquimolekularen Mengen von Natriummalonsäurediäthylester und Trimethylenbromid in absoluter ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur, neben anderen Produkten (WILLSTÄTTER, B. 33, 1163; W., ERTLINGER, A. 326, 99). — Öl.  $Kp_{15}$ : 164–166° (W., E.);  $Kp_{14}$ : 158–160° (W.);  $Kp_3$ : 153–154° (W., E.). Flüchtig mit Wasserdampf. Mischbar mit Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (W., E.).

**2,4-Dibrom-2-methylsäure-pentansäure-(1),  $\alpha,\gamma$ -Dibrom-butan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure**  $C_6H_8O_4Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$ . B. Bei 12-stündigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Methylvinaconsäure  $CH_3 \cdot \begin{matrix} CH \cdot CH_3 \\ \diagdown \\ C(CO_2H)_2 \end{matrix}$  in wasserfreiem Chloroform mit einer Lösung von 2 At.-Gew. Brom in Chloroform (1 Tl. Brom, 9 Tle. Chloroform) (MARBURG, A. 294, 125 Anm.). — Nadeln (aus heißem Chloroform). F: 130–131° (Zers.). Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Wasser (nicht unzersetzt).

**Diäthylester der 2,5-Dibrom-2-methylsäure-pentansäure-(1),  $\alpha,\delta$ -Dibrom-butan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure-diäthylester**  $C_{10}H_{15}O_4Br_2 = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus [ $\gamma$ -Brompropyl]-malonsäurediäthylester in Chloroform mittels Broms (WILLSTÄTTER, B. 33, 1163; W., ERTLINGER, A. 326, 100). — Fast farbloses, schwerflüssiges Öl.  $Kp_{15}$ : 176° bis 177,5° (W., E.). Flüchtig mit Wasserdampf (W., E.). — Durch Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr entsteht  $\alpha,\delta$ -Dibrom-valeriansäure (W.; W., E.). Durch Einw. von methylalkoholischem Ammoniak bei 140° entsteht Pyrrolidin- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäurediamid  $CH_2 - CH_2$  (Syst. No. 3274) (W.; W., E.).

**4,5-Dibrom-2-methylsäure-pentansäure-(1),  $\gamma,\delta$ -Dibrom-butan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, [ $\beta,\gamma$ -Dibrom-propyl]-malonsäure**  $C_6H_8O_4Br_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Durch Eintragen von Brom im Dunkeln und bei 0° in eine Lösung von Allylmalonsäure in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig (HJELT, B. 15, 624; FIRTH, H., A. 216, 58). — Krusten

(aus Chloroform); Nadeln (aus Äther). F: 124,5° (MARBURG, A. 294, 121 Anm.). Fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff (M.). — Geht beim Kochen mit Barytwasser in Dioxypromylmalonsäure über (H.; F., H.).

**4. 3-Methyl-pentandisäure,  $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure, Äthyliden-diessigsäure,  $\beta$ -Methyl-glutarsäure**  $C_5H_8O_4 = CH_2 \cdot CH(CH_3 \cdot CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -Methyl-glutarsäuredinitril mit alkoholischer Kalilauge (BLAISE, GAULT, Bl. [4] 1, 88). Beim Kochen von  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -cyan-buttersäure-äthylester mit 50%iger Schwefelsäure (HOWLES, UDALL, THORPE, Soc. 77, 948). Beim Kochen des  $\beta$ -Methyl-glutarsäureanhydrids, das beim Erhitzen von Paraldehyd mit Malonsäure und Essigsäureanhydrid oder Eisessig neben anderen Produkten entsteht, mit Wasser (KOMNENOS, A. 218, 152). Man verseift den Äthyliden-bis-[malonsäurediäthylester] mit alkoholischer Kalilauge, destilliert die erhaltene Äthylidendimalonsäure und kocht das im Destillat enthaltene  $\beta$ -Methyl-glutarsäureanhydrid mit Wasser (KOMNENOS, A. 218, 165). Durch Kochen von Äthyliden-bis-[malonsäurediäthylester] mit 20%iger Salzsäure (KNOEVENAGEL, B. 31, 2588). Man erwärmt 25 g Crotonsäureäthylester mit 35 g Malonsäurediäthylester und 5 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol auf dem Wasserbade und kocht das Reaktionsprodukt mit mäßig verdünnter Salzsäure (AUWERS, B. 24, 308; AUWERS, KÖBNER, v. MEYENBURG, B. 24, 2888). Beim Kochen von  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure-diäthylester  $NC \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit verdünnter Schwefelsäure (DARBISHIRE, THORPE, Soc. 87, 1717). Beim Erhitzen von  $\beta$ -Methyl-glutaconsäure mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 155° (FEIST, BEYER, A. 345, 122). — Prismen und Tafeln (aus Chloroform + Schwefelkohlenstoff). F: 85–86° (KOM., A. 218, 153), 86° (A., KÖ., v. M., B. 24, 2888). Flüchtig mit Wasserdampf (KNOEVENAGEL, B. 31, 2588). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, weniger in kaltem Benzol und Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (KOM.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $5,9 \times 10^{-5}$  (WALDEN, Ph. Ch. 8, 486). — Zerfällt beim Destillieren in Wasser und  $\beta$ -Methyl-glutarsäureanhydrid (Syst. No. 2475) (KOM.).

$Ag_2C_5H_7O_4$ . Pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser (KOM., A. 218, 152). —  $CaC_5H_7O_4$  (bei 150°). Krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in Wasser (KOM., A. 218, 153). —  $PbC_5H_7O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln (KOM., A. 218, 153).

**$\beta$ -Methyl-glutarsäure-äthylester-nitril,  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -cyan-buttersäureäthylester**  $C_5H_7O_3N = NC \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man erwärmt  $\beta$ -Methyl-acrylsäure-äthylester mit Natriumcyanessigsäureäthylester in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade und destilliert das Reaktionsprodukt unter gewöhnlichem Druck (HOWLES, UDALL, THORPE, Soc. 77, 948). — Flüssig. Kp: 205°. — Gibt beim Verseifen mit 50%iger Schwefelsäure  $\beta$ -Methyl-glutarsäure.

**3-Methyl-pentandinitril,  $\beta$ -Methyl-glutarsäure-dinitril,  $\beta$ -Methyl- $\alpha,\gamma$ -dicyan-propan**  $C_5H_6N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Durch Erhitzen von  $\alpha,\alpha'$ -Dioximino- $\gamma$ -methyl-pimelinsäure  $HO_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2H$  mit Wasser (BLAISE, GAULT, Bl. [4] 1, 87). Durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid auf  $\alpha,\alpha'$ -Diketo- $\gamma$ -methyl-pimelinsäure in siedendem Wasser (B., G., Bl. [4] 1, 88). — Flüssig. Kp<sub>10</sub>: 140°.

**3,3,3'-Trichlor-3-methyl-pentandisäure,  $\beta$ -[Trichlormethyl]-glutarsäure**  $C_5H_3O_4Cl_3 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CCl_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man setzt Trichloräthylidenmalonsäurediäthylester mit Natriummalonsäurediäthylester in Äther um und kocht den erhaltenen Trichloräthyliden-bis-[malonsäurediäthylester] mit 27%iger Salzsäure (KOETZ, J. pr. [2] 75, 485). — Blättchen (aus Benzol). Krystalle (aus Wasser). F: 159°.

**Diäthylester der 2-Brom-3-methyl-pentandisäure,  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl-glutarsäure-diäthylester**  $C_{10}H_{17}O_4Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man erwärmt 30 g  $\beta$ -Methyl-glutarsäureanhydrid nacheinander mit 100 g Phosphorpentabromid und mit 40 g Brom auf dem Wasserbade und gießt das Reaktionsprodukt in absoluten Alkohol (DARBISHIRE, THORPE, Soc. 87, 1718). — Öl. Kp<sub>25</sub>: 165–168°.

**3-Brom-3-methyl-pentandisäure,  $\beta$ -Brom- $\beta$ -methyl-glutarsäure**  $C_5H_7O_4Br = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus trans- $\beta$ -Methyl-glutaconsäure mittels einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure (FEIST, A. 345, 88). — Krystalle (aus Wasser). F: 129°.

**2,3-Dibrom-3-methyl-pentandisäure,  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -methyl-glutarsäure**  $C_5H_5O_4Br_2 = HO_2C \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man gibt zu einer Lösung von trans- $\beta$ -Methyl-glutaconsäure in Eisessig + Chloroform 2 At.-Gew. Brom in Eisessig hinzu und

setzt die Lösung dem direkten Sonnenlicht aus (FICHTER, SCHWAB, A. 348, 255). — Krystalle : (aus Chloroform + Petroläther). F: 145°.

**Diäthylester**  $C_{10}H_{18}O_4Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -Methyl-glutaconsäure-diäthylester in Benzol oder Chloroform mit Brom (GENVRESSE, A. ch. [6] 24, 120; FEIST, A. 345, 89). — Nicht destillierbares Öl. — Gibt beim Kochen mit 8 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in 300 ccm Wasser trans- $\beta$ -Methyl-glutaconsäure neben wenig cis- $\beta$ -Methyl-glutaconsäure (F.). Geht beim Kochen mit 4 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in 150 ccm Wasser in  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methyl-glutaconsäure-diäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  über (F.).

**5. 3-Methylsäure-pentansäure-(1), Butan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, Äthylbernsteinsäure**  $C_6H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht bei längerem Digerieren von Fumarsäurediäthylester mit Äthyljodid und Zink (MICHAEL, B. 29, 1791). Äthylbernsteinsäure bildet sich bei der Reduktion von Äthylidenbernsteinsäure  $CH_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam (FITTIG, FRÄNKEL, A. 255, 41). Bei der Reduktion von Äthylmaleinsäure  $C_2H_5 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$  in schwach saurer Lösung mit Natriumamalgam (FITTIG, FRÄNKEL, A. 255, 41). Bei der Reduktion von Äthylfumarsäure  $C_2H_5 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$  mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 488; WALDEN, B. 24, 2035, 2038, 2039). Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -aceto-propionsäure  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$  mit Salpetersäure auf dem Wasserbade (THORNE, Soc. 39, 342). Bei der Destillation der Butan- $\alpha,\beta$ -tricarbonsäure  $C_2H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$  (POLKO, A. 242, 121). Beim Kochen des Butan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylesters mit alkoholischer Kalilauge (POLKO, A. 242, 115) oder mit verdünnter Schwefelsäure (BISCHOFF, WALDEN, B. 22, 1818; BISCHOFF, v. KUHLEBERG, B. 23, 636). Beim Erhitzen von Butan- $\alpha,\beta,\beta$ -tricarbonsäure  $C_2H_5 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  auf 120–170° (DAMSKY, B. 19, 3284). Bei der Verseifung des Butan- $\alpha,\beta,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylesters mit verdünnter Schwefelsäure (BISCHOFF, v. KUHLEBERG, B. 23, 638). Beim Kochen von  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -acet-bernsteinsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit konz. alkoholischer Kalilauge (HUGGENBERG, A. 192, 148). Beim Kochen von  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -acet-bernsteinsäure-diäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit alkoholischer Kalilauge (THORNE, Soc. 39, 338). Der Diäthylester entsteht neben Crotonsäure, wenn man 1 Mol.-Gew. Tricarballysäuretriäthylester mit 1 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge verseift und nach Verjagung des Alkohols die erhaltene Lösung unter Zugabe von essigsaurem Kalium elektrolysiert (v. MILLER, Z. El. Ch. 4, 56; C. 1897 II, 797). — Prismen. F: 98° (HUGGENBERG, A. 192, 149). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther; unlöslich in Petroläther (POLKO, A. 242, 122). 100 Tle. kaltes Chloroform lösen 1,06 Tle. Säure (HJELT, B. 26, 1926). Molekulare Verbrennungswärme für konstantes Volum: 671,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, J. pr. [2] 40, 213). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $8,3 \times 10^{-5}$  (BISCHOFF, WALDEN, B. 22, 1820),  $8,5 \times 10^{-5}$  (WALDEN, Ph. Ch. 8, 456),  $8,6 \times 10^{-5}$  (BETHMANN, Ph. Ch. 5, 403), für die zweite Stufe  $k_2$ :  $1,3 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, Ph. Ch. 25, 233). — Geht bei der Destillation in Äthylbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) über (POLKO, A. 242, 122, 125). Liefert beim Destillieren mit „Phosphortrisulfid“  $\beta$ -Äthyl-thiophen (DAMSKY, B. 19, 3284).

Salze.  $KC_6H_9O_4$ . Sehr leicht löslich in Wasser (POLKO, A. 242, 123). —  $K_2C_6H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$  (P.). —  $Ag_2C_6H_8O_4$ . Pulver (HUGGENBERG, A. 192, 150). —  $Ca(C_6H_9O_4)_2 + 3H_2O$ . Pulver, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (P.). —  $CaC_6H_9O_4 + 2H_2O$ . Prismen (Hug.). —  $SrC_6H_9O_4$ . Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (P.). —  $BaC_6H_9O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (P.). —  $ZnC_6H_9O_4 + 2H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (P.).

**Dimethylester**  $C_6H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Bleibt bei -19° flüssig. Kp: 202–205°.  $D_4^{20}$ : 1,051 (POLKO, A. 242, 125).

**Diäthylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe auch bei Äthylbernsteinsäure. Aus Äthylbernsteinsäure und absolutem Alkohol mittels einiger Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (HUGGENBERG, A. 192, 151). — Öl. Kp: 222–225° (Hug.), 223–226° (POLKO, A. 242, 125), 230–231° (korr.) (MICHAEL, B. 29, 1791).  $D_4^{20}$ : 1,330 (P.).

**Diäthylester der 5-Chlor-3-methylsäure-pentansäure-(1), [ $\beta$ -Chlor-äthyl]-bernsteinsäurediäthylester**  $C_{10}H_{17}O_4Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3 \cdot CH_2Cl) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-alkoholische Lösung von

[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-bernsteinsäure neben deren Ester (WEIDEL, *M.* 11, 518). — Öl.  $K_{p_{63}}$ : 189°. Mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol.

**2-Brom-3-methylsäure-pentansäure-(1),  $\alpha'$ -Brom- $\alpha$ -äthyl-bernsteinsäure**  
 $C_6H_9O_4Br = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Entsteht in zwei diastereoisomeren Formen, wenn man Butan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure in Wasser mit Brom versetzt, vorübergehend zur Beschleunigung der Reaktion auf 50° erwärmt und nach der Entfärbung der Lösung im Wasserbade auf 70° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Man dampft die Lösung im Vakuum ein und krystallisiert den Rückstand fraktioniert aus Chloroform um. Hierbei scheidet sich die hochschmelzende Form zunächst aus (BISCHOFF, *B.* 23, 3421).

a) Hochschmelzende Form  $C_6H_9O_4Br = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . Statt Chloroform eignet sich nach LUTZ (*B.* 35, 4371) als Lösungsmittel für die fraktionierte Krystallisation bromwasserstoffhaltiges Wasser. — F: 202,5° (BISCHOFF, *B.* 23, 3422). Elektrolytische Dissoziationskonstante einer bei 192° schmelzenden Bromäthylbernsteinsäure für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $5,41 \times 10^{-3}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 481), für die zweite Stufe  $k_2$  bei 25°:  $6,4 \times 10^{-5}$  (WEGSCHEIDER, *M.* 23, 629). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Äthylfumarsäure und wenig Äthylmaleinsäure (BISCHOFF, *B.* 24, 2013). Gibt mit Ammoniak in Methylalkohol die Verbindung  $H_2N \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (LUTZ, *B.* 35, 4371). Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Äthylmaleinsäure (Br., *B.* 24, 2014).

b) Niedrigschmelzende Form  $C_6H_9O_4Br = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Siehe bei der hochschmelzenden Form. — F: 111–116° (BISCHOFF, *B.* 23, 3422). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $4,23 \times 10^{-3}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 481), für die zweite Stufe  $k_2$  bei 25°:  $3,6 \times 10^{-5}$  (WEGSCHEIDER, *M.* 23, 630). — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Äthylfumarsäure und Äthylmaleinsäure (BISCHOFF, *B.* 24, 2014). Liefert mit Ammoniak in Methylalkohol 2-Amino-3-methylsäure-pentansäure-(1)  $C_6H_9 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  (LUTZ, *B.* 35, 4371). Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Äthylmaleinsäure (Br., *B.* 24, 2014).

**3-Brom-3-methylsäure-pentansäure-(1),  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -äthyl-bernsteinsäure**  
 $C_6H_9O_4Br = HO_2C \cdot CBr(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Äthylmaleinsäureanhydrid wird mit  $2\frac{1}{2}$  Vol. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) übergossen, bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt und eingeschmolzen ca. 5 Monate stehen gelassen (SSEMENOW, *JK.* 31, 115; *C.* 1899 I, 1070). — Krystalle (aus Wasser). F: 140–141°. Leicht löslich in Äther, heißem Wasser und Chloroform, weniger in kaltem Wasser und Benzol. — Gibt beim Kochen mit Sodalösung  $\alpha$ -Äthylacrylsäure.

**3.4-Dibrom-3-methylsäure-pentansäure-(1), Methylitadibrombrenzweinsäure, Methylitaconsäuredibromid**  $C_6H_7O_4Br_2 = HO_2C \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Methylitaconsäure und 1 Mol.-Gew. Brom in Wasser (FITTING, SCHEEN, *A.* 331, 134). — Drusen (aus Äther + Ligroin), bisweilen auch zugespitzte Säulen. Bräunt sich bei 165°, schmilzt bei 174°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, unlöslich in Chloroform, Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser 3-Brompenten-(2)-säure-(5) und etwas Methylitaconsäure.

**5-Jod-3-methylsäure-pentansäure-(1), [ $\beta$ -Jod-äthyl]-bernsteinsäure**  $C_6H_9O_4I = HO_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2I) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-bernsteinsäure in Wasser mit  $P_2I_4$  (WEIDEL, *M.* 11, 520). — Krystalle (aus Essigester). F: 152°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester und Benzol.

**6. 2.2-Dimethyl-butandisäure,  $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure, asymm. Dimethyl-bernsteinsäure**  $C_7H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man setzt Isobutylendibromid  $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2Br$  mit Kaliumcyanid in wäßr.-alkoholischer Lösung um und erhitzt das erhaltene Dinitril mit starker Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° (HELL, ROTHBERG, *B.* 22, 1740). Man erhitzt  $\beta$ -Chlorisovaleriansäureäthylester  $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit Kaliumcyanid und Alkohol auf 150–160° und verseift das Reaktionsprodukt durch verdünnte Salzsäure (MONTEMARTINI, *G.* 28 II, 306). — Beim Erhitzen von 2.2-Dimethyl-pentandisäure mit einem Gemisch von 2 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. konz. Salpetersäure (TIEMANN, *B.* 30, 255; vgl. TRE., *B.* 28, 2176). Bei der Oxydation von 2.3.3-Trimethyl-pentandisäure mit Dichromat und Schwefelsäure (BALBIANO, *G.* 29 II, 526; vgl. MAHLA, TIEMANN, *B.* 28, 2161). Bei der Oxydation von Mesitonsäure  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  mit Kaliumhypobromitlösung (WALLACH, KEMPE, *A.* 329, 99; LAPWORTH, *Soc.* 85, 1222). Bei der Oxydation von  $\beta,\beta$ -Dimethyl-lävulinsäure  $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit Natriumhypobromitlösung (TIEMANN, *B.* 30, 598). Durch Oxydation von Phoronsäure  $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

$C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 292) mit Salpetersäure (D: 1,4) bei 90° (ANSCHÜTZ, WALTER, A. 368, 97). Bei der Oxydation von Phorondieessigsäure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 292) mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (VORLÄNDER, GÄRTNER, A. 304, 13). — Beim Kochen von  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ , $\beta$ -dicyan-propionsäureäthylester  $NC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit konz. Salzsäure (HIGSON, THORPE, Soc. 89, 1466). — Wird als Anhydrid (Syst. No. 2475) neben  $\alpha$ -Methyl-glutarsäureanhydrid erhalten, wenn man  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester mit Natriummalonester kondensiert, das erhaltene Estergemisch mit Kalilauge verseift, die durch Salzsäure in Freiheit gesetzten Säuren auf 200° erhitzt und das erhaltene Gemisch fraktioniert destilliert (BISCHOFF, JAUNSNICKER, B. 23, 3400; vgl. LEUCKART, B. 18, 2350); die bei 230° siedende Fraktion ist das Dimethylbernsteinsäureanhydrid, das man durch Lösen in heißem Wasser in die Dimethylbernsteinsäure überführt (BARNSTEIN, A. 242, 133); Trennung von asymm. Dimethyl-bernsteinsäure und  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure als Calciumsalze: PERKIN, Soc. 73, 843 Anm. — Beim Erhitzen des Lactons der  $\alpha'$ -Oxy- $\alpha$ , $\alpha$ -dimethyl-tricarballoylsäure  $(CH_3)_2C \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)$  (Syst. No. 2651) mit Kaliumhydroxyd und einigen

Tropfen Wasser (BAYER, B. 29, 2795). — Bei der Oxydation des Pulenons (Syst. No. 612) mit Kaliumpermanganat oder in verdünnter Schwefelsäure durch  $CrO_3$  (WALLACH, KEMPE, A. 329, 91). Bei der Oxydation des Isophorons (Syst. No. 616) mit Kaliumpermanganat (BREDT, RÜBEL, A. 299, 174, 181; CROSSLEY, GILLING, Soc. 95, 25) oder mit Natriumhypobromitlösung (KEEP, MÜLLER, A. 299, 224). Bei der Oxydation von Eucarvon (Syst. No. 620) mit Kaliumpermanganat (BAYER, B. 29, 18). Bei der Oxydation des gewöhnlichen Jonons (Syst. No. 620) mit Kaliumpermanganat (TIEMANN, B. 31, 857, 863). Neben anderen Produkten beim Kochen von  $\beta$ -Campholensäure (Syst. No. 894) mit Salpetersäure (D: 1,27) (TIEMANN, B. 30, 259, 260). Aus Isolauronsäure (Syst. No. 1285) durch Chromsäuregemisch (PERKIN, Soc. 73, 842). Als Nebenprodukt bei der Natronschmelze der Sulfo-camphylsäure (Syst. No. 1584) (PERKIN, Soc. 83, 847). — Das Imid (Syst. No. 3201) entsteht bei der Oxydation von Mesitylsäure  $C(CH_3)_3 - CH_2$

$CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 3366) mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung; man kocht das Imid mit Kalilauge (PINNER, B. 14, 1075; 15, 580, 582). — Bei der Oxydation von Copaivabalsamöl (Syst. No. 4728) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (LEVY, ENGLÄNDER, A. 242, 192).

*Darst.* Man fügt zur Lösung von 10 g Dimethyldihydroresorcin  $(CH_3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} CH_3$  (Syst. No. 667) und 30 g Krystallsoda in 1 Liter Wasser allmählich bei 40–50° eine Lösung von 52 g Kaliumpermanganat in etwa 3,5 Liter Wasser (VORLÄNDER, GÄRTNER, A. 304, 15). — Man erhitzt Natriummalonensäurediäthylester mit  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester 15 Stunden in Xylollösung auf 180–190°, verseift das Reaktionsprodukt nach der Fraktionierung mit Schwefelsäure und treibt die Säure aus der schwefelsauren Lösung mit Wasserdampf über (AUWERS, A. 292, 185). Man erhitzt Natriumcyanessigsäureäthylester mit  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester in Alkohol unter Druck auf 100° und kocht den  $\alpha$ , $\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester mit konz. Salzsäure (BONE, SPFRANKLING, Soc. 75, 854, 858). Triklin pinakoidal (LIWEH, A. 242, 194; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 469). F: 137–138° (HELL, ROTHEBERG, B. 22, 1741), 138–139° (LEUCKART, B. 18, 2350), 138–140° (PERKIN, Soc. 73, 842), 139–140° (BREDT, RÜBEL, A. 299, 182), 140° (PINNER, B. 15, 582), 140° bis 141° (MONTMARTINI, G. 28 II, 306), 142° (TIEMANN, B. 30, 260). 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 7,52 Tle. (AUWERS, A. 292, 185). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton; sehr schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol (LEVY, ENGLÄNDER, A. 242, 195), sowie in Äther (BAYER, B. 29, 18). Molekulare Verbrennungswärme für konstantes Volum: 671,4 Cal. (STROHMANN, KLEBER, LANGBEIN, J. pr. [2] 40, 213). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $8,0 \times 10^{-5}$  (WALDEN, Ph. Ch. 8, 460),  $8,05 \times 10^{-5}$  (BONE, SPFRANKLING, Soc. 75, 863),  $8,2 \times 10^{-5}$  (BETHMANN, Ph. Ch. 5, 403). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Dimethylbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) über (PINNER, B. 15, 582). Zur Esterifizierung vgl. BLAISE, C. r. 126, 753.

$NH_2C_6H_4O_4$ . Nadeln (LEVY, ENGLÄNDER, A. 242, 200). —  $NaC_6H_4O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Monoklin prismatisch (SORBT, A. 242, 199; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 469). Leicht löslich in Wasser (LM., ENG., A. 242, 198). —  $Na_2C_6H_4O_4 + 11H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser (LM., ENG., A. 242, 198). —  $KC_6H_4O_4 + 5H_2O$ . Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (BARNSTEIN, A. 242, 134). —  $CuC_6H_4O_4 + 2H_2O$ . Amorpher, grünlich-blauer Niederschlag. In Wasser sehr schwer löslich (BARNSTEIN, A. 242, 136). —  $Ag_2C_6H_4O_4$ . Weißer Niederschlag (LM., ENG., A. 242, 197). —  $CaC_6H_4O_4 + H_2O$ . Blättchen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (LM., ENG., A. 242, 197). —  $BaC_6H_4O_4 + 2H_2O$ . Blättchen (BAR., A. 242, 135). —  $BaC_6H_4O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (LM., ENG., A. 242, 195). Monoklin prismatisch (SORBT, A. 242, 196; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 470). In kaltem Wasser leichter als in heißem löslich; unlöslich in Alkohol (LM., ENG.). —  $CdC_6H_4O_4 + 6H_2O$ . Krystalle.

Schwer löslich in Wasser (BAR., A. 242, 136). —  $\text{PbC}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (BAR., A. 242, 136).

**a-Monomethylester**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Beim Kochen von asymm. Dimethylbernsteinsäureanhydrid mit Methylalkohol (BONE, SUDBOROUGH, SPRANKLING, Soc. 85, 547). Durch partielle Veresterung von asymm. Dimethylbernsteinsäure mittels siedender methylalkoholischer Salzsäure (B., Su., Sp., Soc. 85, 550). — Monoklin prismatische (GEIPEL, Z. Kr. 35, 609; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 471) Krystalle (aus Petroläther). F: 52°. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,28 \times 10^{-5}$ . Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15°: B., Su., Sp. —  $\text{AgC}_7\text{H}_{11}\text{O}_4$  (B., Su., Sp.).

**b-Monomethylester**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Halbverseifung von asymm. Dimethylbernsteinsäureanhydrid mittels methylalkoholischer Kalilauge (BONE, SUDBOROUGH, SPRANKLING, Soc. 85, 548). — Platten (aus Petroläther). F: 40,5–41°. Kp<sub>14</sub>: 141°. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,56 \times 10^{-5}$ . Geschwindigkeit der Veresterung mit Methylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15°: B., Su., Sp. —  $\text{AgC}_7\text{H}_{11}\text{O}_4$  (B., Su., Sp.).

**Dimethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus asymm. Dimethylbernsteinsäure und Methylalkohol mittels konz. Schwefelsäure (BARNSTEIN, A. 242, 139). Aus asymm. dimethylbernsteinsäurem Silber und Methyljodid (BONE, SUDBOROUGH, SPRANKLING, Soc. 85, 548). — Flüssig. Kp: 201–202° (Bo., Su., Sp.), 200° (BAR.). D<sub>16</sub>: 1,0568 (BAR.).

**a-Monoäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Das Natriumsalz entsteht aus asymm. Dimethylbernsteinsäureanhydrid und Natriumäthylat (BLAISE, Bl. [3] 21, 716). Aus asymm. Dimethylbernsteinsäure und absolutem Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (GÜTTES, vgl. GEIPEL, Z. Kr. 35, 610). — Monoklin prismatische Tafeln (aus Petroläther) (GEIPEL, Z. Kr. 35, 610; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 472).

**Diäthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus asymm. Dimethylbernsteinsäure und Alkohol mittels konz. Schwefelsäure (BARNSTEIN, A. 242, 139) oder mittels Chlorwasserstoffs (LEVY, ENGLÄNDER, A. 242, 201). — Flüssig. Kp: 213–215° (BAE.), 215° (LE., ENG., A. 242, 201). D<sub>17</sub>: 1,0134 (BAR.). D<sub>17</sub>: 0,9976 (LE., ENG.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol 2,2-Dimethyl-butandiol-(1,4)  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  und ein Gemisch der beiden Dimethylbutanole

$(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , in welchem ersteres vorherrscht (BOUVEAULT, BLANC, C. r. 137, 329; Bl. [3] 31, 1203; BL., C. r. 138, 580; Bl. [3] 33, 883).

**Chlorid des  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure-a-monoäthylesters**  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl} = \text{ClOC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem a-Monoäthylester (s. o.) und Phosphortrichlorid (BLAISE, Bl. [3] 21, 717). — Öl.

**$\alpha,\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure-dichlorid**  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{ClOC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$ . B. Aus der asymm. Dimethylbernsteinsäure und Phosphorpentachlorid (BARNSTEIN, A. 242, 138). Aus asymm. Dimethylbernsteinsäureanhydrid und Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr bei 150° (LEVY, ENGLÄNDER, A. 242, 206). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 200–202° (BAR.); Kp: 190–193° (L., E.).

**Nitril des  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure-b-monoäthylesters,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -cyan-propionsäure-äthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ . B. Durch Erhitzen des  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäuremonoäthylesters  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CN}$  (BLAISE, C. r. 126, 677; Bl. [3] 21, 541). — Kp<sub>755</sub>: 217–218°.

**2,2-Dimethyl-butandinitril,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure-dinitril, Isobutylen-dicyanid**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 = \text{NC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ . B. Bei 2-wöchigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Cyankalium mit Isobutylenbromid (HELL, ROTHBERG, B. 22, 1740). — Flüssig. Kp: 218–220°. Reichlich löslich in Wasser.

**3-Brom-2,2-dimethyl-butandisäure,  $\alpha'$ -Brom- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-bernsteinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Br} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Erhitzen von asymm. Dimethylbernsteinsäure mit Brom im geschlossenen Rohr auf 140° (BONE, HENSTOCK, Soc. 83, 1383). Entsteht neben höher bromierten Produkten, wenn man asymm. Dimethylbernsteinsäure mit Brom und Phosphortribromid auf dem Wasserbade erwärmt und das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser einträgt (BAEYER, VILLIGER, B. 30, 1954); zur Reinigung destilliert man die

erhaltene rohe Bromdimethylbernsteinsäure im Vakuum und führt das so entstehende Anhydrid ( $Kp_{13}$ : 121–123°) durch Schütteln mit Wasser wieder in die Säure über (FICHTER, HIRSCH, *B.* **33**, 3272). — Krystallmasse (aus Wasser);  $F$ : 153° (F., H.). Krystalle (aus Chloroform);  $F$ : 140° (Bo., H.). Krystalle mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Benzol (aus Benzol);  $F$ : 133° (F., H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Chloroform, unlöslich in Petroläther (Bo., H.). — Gibt beim Kochen mit Barytwasser Dimethyläpfelsäure  $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ , beim Behandeln in kaltem Wasser mit Silberoxyd das Lacton derselben (Ba., V.). Beim Erhitzen mit Diäthylanilin entsteht  $\alpha.\alpha.\alpha'.$ -Tetramethyl-dihydromuconsäure  $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  (Bo., H.).

**Diäthylester**  $C_{10}H_{17}O_4Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{70}$ : 159–164° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **81**, 49).

**7. 2-Methyl-2-methylsäure-butansäure-(1), Butan- $\beta,\beta$ -dicarbonsäure, Methyl-äthyl-malonsäure**  $C_6H_{10}O_4 = C_2H_5 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . *B.* Der Diäthylester entsteht aus Methylmalonsäurediäthylester, Natriumäthylat und Äthyljodid; man verseift den Ester mit konz. Kalilauge unter Zusatz von etwas Alkohol (CONRAD, BISCHOFF, *A.* **204**, 147; BLAISE, MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 317). Durch Oxydation von  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-trimethylen-glykol  $C_2H_5 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot OH)_2$  mit Kaliumpermanganat (NEUSTÄTTER, *A.* **351**, 310). — Prismen oder Nadeln (aus Äther).  $F$ : 122° (BL., MA.), 118° (Co., B.), 117,5° (N.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (Co., B.). Mol. Verbrennungswärme bei konst. Volum: 676,0 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] **49**, 114). Elektrolyt. Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $1,67 \times 10^{-3}$  (BETHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 402),  $1,61 \times 10^{-3}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 451), für die zweite Stufe  $k_2$ :  $0,17 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 225). — Zerfällt beim Erhitzen auf 180° in Methyläthyllessigsäure und Kohlendioxyd (Co., B., *A.* **204**, 151; N., *A.* **351**, 311). Der Zerfall erfolgt schon bei der Schmelztemperatur (118°) (SALZER, *J. pr.* [2] **61**, 166). Beim Erhitzen im Vakuum gibt Methyläthylmalonsäure schon bei 100° ziemlich rasch Kohlendioxyd ab (TIJMSMA Bz., *B.* **38**, 2165). Wird auch beim Erhitzen der Glycerinlösung ziemlich leicht unter Bildung von Kohlendioxyd zersetzt (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C.* **1905** I, 671). —  $Ag_2C_6H_9O_4$ . Krystallpulver. In Wasser sehr schwer löslich (Co., B., *A.* **204**, 148). —  $CaC_6H_9O_4 + 3H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser (SALZER, TSCHUNKUR, *J. pr.* [2] **61**, 160).

**Dimethylester**  $C_8H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Methyläthylmalonsäure und Methylalkohol mittels konz. Schwefelsäure (H. MEYER, *B.* **39**, 199; *M.* **27**, 47). Bei der Einw. von Methylalkohol auf Methyläthylmalonsäuredichlorid, das man aus der Säure und Thionylchlorid erhält (M., *M.* **27**, 47). — Öl.  $Kp$ : 189–191°. — Gibt mit konz. wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur Methyläthylmalonsäuremethylesteramid und Methyläthylmalonsäurediamid.

**Diäthylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Methylmalonsäurediäthylester, Äthyljodid und Natriumäthylat (CONRAD, BISCHOFF, *A.* **204**, 147). — Flüssig.  $Kp$ : 207–208°;  $D_{20}^{25}$ : 0,994.

**Methyläthylmalonsäure-methylester-amid**  $C_7H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methyläthylmalonsäuredimethylester durch konz. wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (H. MEYER, *B.* **39**, 199; *M.* **27**, 47). — Sublimiert bei Wasserbadtemperatur in Nadeln.  $F$ : 106–108°.

**Methyläthylmalonsäurediamid**  $C_6H_{12}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Neben Methyläthylmalonsäuremethylesteramid aus Methyläthylmalonsäuredimethylester und konz. wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur (H. MEYER, *B.* **39**, 199; *M.* **27**, 47). Aus Methyläthylmalonsäureäthylesteramid durch konz. wäßr. Ammoniak (H. M., *M.* **27**, 48). Aus Methyläthylmalonsäuredichlorid und der fünffachen Menge konz. wäßr. Ammoniak bei 20° (BÖTTCHER, *Ch. Z.* **30**, 272; *B.* **39**, 1596; vgl. dazu H. MEYER, *B.* **39**, 200; *Ch. Z.* **30**, 306). — Krystalle (aus Wasser).  $F$ : 182–183° (H. M.; B.).

**2-Methyl-2-methylsäure-butannitril-(1), Methyläthylmalonsäuremononitril, Methyläthylcyanessigsäure**  $C_6H_9O_2N = C_2H_5 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Der Äthylester entsteht aus Äthylcyanessigsäureäthylester durch Methylieren; man verseift den Ester mit 25%iger methylalkoholischer Kalilauge (HENLE, HAAKE, *B.* **41**, 4263). — Krystallinisch.  $F$ : 39°. — Spaltet in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumuranat in zirkular polarisiertem Licht, schneller im Sonnenlicht  $CO_2$  ab. —  $AgC_6H_9O_2N$ .  $F$ : 148° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Äthylester**  $C_8H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Siehe Methyläthylcyanessigsäure. —  $Kp$ : 198° (H., HA., *B.* **41**, 4263).

**Diäthylester der 4-Chlor-2-methyl-2-methylsäure-butansäure-(1), Methyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-malonsäure-diäthylester**  $C_{10}H_{17}O_4Cl = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Natriumisobornsteinsäurediäthylester und Äthylchlorid (in absolutem Alkohol), wie die entsprechende Bromverbindung (s. u.) (MARBURG, A. 294, 103). — Flüssig.  $K_p$ : 127–128°. — Zerfällt beim Erhitzen auf 265° in Äthylchlorid und  $\alpha$ -Methyl-butyrolacton-carbonsäureäthylester  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 2619).

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \text{-----} \text{CO} \end{array}$$

**Diäthylester der 4-Brom-2-methyl-2-methylsäure-butansäure-(1), Methyl- $[\beta$ -brom-äthyl]-malonsäure-diäthylester**  $C_{10}H_{17}O_4Br = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Entsteht neben Vinylbromid und Dimethyladipinsäuredicarbonsäure-tetraäthylester ( $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ ) bei raschem Eintragen (unter Umschütteln) von 1,1 Mol.-Gew. Äthylbromid in ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Isobornsteinsäurediäthylester und der 40° warmen Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in 12–13 Tln. absolutem Alkohol (MARBURG, A. 294, 101); man erhitzt  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf 100°, verjagt dann den Alkohol, extrahiert den Rückstand mit absolutem Äther, verdunstet den ätherischen Auszug und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. — Öl.  $K_p$ : 134–135°. — Zerfällt beim Erhitzen auf 260°, sowie auch durch Baryt in Äthylbromid und  $\alpha$ -Methyl-butyrolacton-carbonsäure-äthylester.

**Diäthylester der 2'-Jod-2-methyl-2-methylsäure-butansäure-(1), [Jodmethyl]-äthyl-malonsäure-diäthylester**  $C_{10}H_{17}O_4I = C_2H_5 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Methylenjodid auf dem Wasserbade (KOETZ, ZÖRNIG, J. pr. [2] 74, 442). — Öl.  $K_{P_{12}}$ : 137–138°. — Färbt sich beim Aufbewahren braun.

**8. 2,3-Dimethyl-butandisäuren, Butan- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäuren,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäuren, symm. Dimethyl-bernsteinsäuren**  $C_6H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Es existieren zwei diastereoisomere Formen.

*a) Hochschmelzende Form, fumaroide Dimethylbernsteinsäure, Paradimethylbernsteinsäure*  $C_6H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem Anhydrid (Syst. No. 2475) der hochschmelzenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure und heißem Wasser (OTTO, RÖSSING, B. 20, 2741; BONE, PERKIN, Soc. 69, 267). Beim Erhitzen der niedrigschmelzenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° (BONE, PERKIN, Soc. 69, 264).

Die hochschmelzende Form entsteht neben der niedrigschmelzenden nach folgenden Verfahren: Aus  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäure in Wasser durch Natriumamalgam auf dem Wasserbade (OTTO, BECKURTS, B. 18, 850; OTTO, RÖSSING, B. 20, 2746). Bei der Einw. von Zink und Schwefelsäure auf  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäure in Alkohol (O., BE., B. 18, 851; O., RÖ., B. 20, 2746). Bei der Reduktion von Dimethylmaleinsäureanhydrid in Wasser mittels Natriumamalgams (WEIDEL, A. 173, 109; WEIDEL, BRIK, M. 3, 612; O., BE., B. 18, 842; O., RÖ., B. 20, 2738, 2742; vgl. FITTIG, A. 304, 176). Aus dem Dimethylmaleinsäureanhydrid in Wasser durch Zinkstaub und Schwefelsäure (RACH, A. 234, 52; vgl. BISCHOFF, VOIT, B. 23, 644). Beim Erhitzen von Dimethylmaleinsäureanhydrid mit Jodwasserstoffsäure auf 180° (ROSER, B. 15, 2013) oder auf 220° (O., BE., B. 18, 838; O., RÖ., B. 20, 2738, 2742; vgl. FIT., A. 304, 176). Bei der Reduktion von Dimethylfumaronsäure mit Natriumamalgam in wäbr., schwach alkalisch gehaltener Lösung (FIT., A. 304, 176). Bei der Reduktion von  $\alpha$ -Methyl-itaconsäure  $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$  mit Natriumamalgam in wäbr., schwach alkalisch gehaltener Lösung (FIT., A. 304, 178). Durch Einw. von Silberpulver auf  $\alpha$ -Brom-propionsäure bei 150–160° (WISLIZENUS, B. 2, 720) oder in siedendem Benzol (O., BE., B. 18, 846). Man erhitzt  $\alpha$ -Brom-propionsäure-äthylester mit feinverteiltem Silber auf 150–160° (Badtemperatur), fraktioniert das Reaktionsprodukt und verseift die bei 225–235° bzw. bei 240–250° siedende Fraktion mit alkoholischer Kalilauge (HELL, ROTHBERG, B. 22, 62; vgl. SCHERKS, M. 2, 546). Man schüttelt eine alkoholische Lösung des  $\alpha$ -Jod-propionsäureäthylesters mit Quecksilber im Sonnenlicht und verseift den erhaltenen Ester mit alkoholischer Kalilauge (SERNOW, Bl. [3] 27, 15). Man elektrolysiert das Kaliumsalz des Methylmalonsäuremonoäthylesters in wäbr. Lösung, fraktioniert das Reaktionsprodukt und verseift den zwischen 200° und 220° siedenden Anteil durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge (CRUM BROWN, WALKER, A. 274, 42). Beim Erhitzen der Butan- $\beta,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure auf 160° (BISCHOFF, RACH, A. 234, 57) oder auf 200° (Badtemperatur) (BONE, PERKIN, Soc. 69, 262). Beim Verseifen des Butan- $\beta,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure-triäthylesters mit Schwefelsäure oder Salzsäure (LEUCKART, B. 18, 2346; BISCHOFF, VOIT, B. 22, 389; 23, 639). Beim Kochen von  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure und 1 Vol. Wasser) (ZELINSKY, B.

21, 3166) oder mit konz. Salzsäure und der zur Lösung des Esters erforderlichen Menge Eisessig (BONE, PERKIN, *Soc.* 69, 260) oder mit konz. Salzsäure allein (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 75, 856). Man verseift Butan- $\beta,\gamma,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester mit Kalilauge oder mit verdünnter Schwefelsäure und destilliert das Reaktionsprodukt (BISCHOFF, RACH, A. 234, 64, 70, 74). Beim Kochen von  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-bernsteinsäurediäthylester mit konz. Salzsäure (HIGSON, THORPE, *Soc.* 89, 1464). Aus  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha$ -acetyl-bernsteinsäurediäthylester durch siedende alkoholische Kalilauge (HARDTMUTH, A. 192, 143) oder durch heiße wässrige Kalilauge (BISCHOFF, RACH, A. 234, 61). Man behandelt Kyanäthin  $HN:C \cdot C(CH_3) : C \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3565) in verdünnter Schwefelsäure mit Brom, schüttelt

$HN \cdot C(C_2H_5) : N$

die durch schweflige Säure entfärbte Lösung mit Äther aus, befreit die ätherische Lösung von dem Lösungsmittel, setzt den öligen Rückstand mit konz. wäsr. Ammoniak um und kocht das so erhaltene Dimethylbernsteinsäurediamid mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] 26, 355, 358, 360).

Man trennt die beiden Formen durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser; die hochschmelzende Form ist schwerer löslich als die niedrigschmelzende (ZELINSKY, B. 21, 3167; BISCHOFF, VOIT, B. 22, 389). — Oder man trennt sie durch Behandlung mit heißem Benzol oder Chloroform; die hochschmelzende Form ist hierin unlöslich, die niedrigschmelzende löslich (FITTIG, A. 304, 178). — Beim Versetzen einer verdünnten Lösung der Ammoniumsalze beider Säuren mit Chlorcalcium krystallisiert zunächst das Salz der niedrigschmelzenden Säure aus (BONE, PERKIN, *Soc.* 69, 262). — Man befreit die hochschmelzende Säure von den letzten Spuren der niedrigschmelzenden, indem man das Gemisch mit Acetylchlorid behandelt, wobei die niedrigschmelzende Säure in ihr Anhydrid übergeht (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 75, 857 Anm.).

Triklin pinakoidal (BEEZINA, M. 3, 612; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 468). D: 1,314 (TANATAR, TSCHEREBNIEW, *Ж.* 22, 549; B. 24 Ref., 271). F: 209° (BONE, PERKIN, *Soc.* 69, 257; BONE, SPRANKLING, *Soc.* 75, 857). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser (BONE, PERKIN, *Soc.* 69, 261). Ist in Wasser schwerer löslich als die niedrigschmelzende Dimethylbernsteinsäure (OTTO, RÖSSING, B. 20, 2742). Leicht löslich in Alkohol und Äther (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] 26, 360), unlöslich in Benzol und Chloroform (Bo., *Pe.*, *Soc.* 69, 261). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $2,08 \times 10^{-4}$  (CRUM BROWN, WALKER, A. 274, 44),  $1,91 \times 10^{-4}$  (BISCHOFF, WALDEN, B. 22, 1821),  $1,91 \times 10^{-4}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 6, 461),  $2,04 \times 10^{-4}$  (BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 403), bei 23°:  $1,96 \times 10^{-4}$  (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 75, 863); für die zweite Stufe  $k_2$ :  $1,3 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 232). — Die hochschmelzende Dimethylbernsteinsäure geht bei längerem Erhitzen auf die Schmelzpunkttemperatur zunächst in ihr bei 43° schmelzendes Anhydrid, dann aber momentan in das bei 87–88° schmelzende Anhydrid der niedrigschmelzenden Dimethylbernsteinsäure über (FITTIG, A. 304, 177). Auch bei der Destillation wird daher hauptsächlich das Anhydrid der niedrigschmelzenden Säure (neben etwas unveränderter hochschmelzender Säure) erhalten (Bo., *Pe.*, *Soc.* 69, 265). Erhitzt man die hochschmelzende Säure mit konz. Salzsäure unter Druck auf 180°, so verwandelt sie sich zum kleinen Teil in niedrigschmelzende Säure (Bo., *Pe.*, *Soc.* 69, 263). Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid der hochschmelzenden Säure (OTTO, RÖSSING, B. 20, 2741; Bo., *Pe.*, *Soc.* 69, 266). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid der hochschmelzenden Säure, das dann bei längerem Kochen in das Anhydrid der niedrigschmelzenden Säure übergeht (BONE, PERKIN, *Soc.* 69, 267). Beim Behandeln der geschmolzenen Säure mit Brom entsteht Dimethylmaleinsäureanhydrid (BISCHOFF, VOIT, B. 22, 391; 23, 645); die gleiche Verbindung entsteht, wenn man die Säure mit Brom und amorphem Phosphor auf dem Wasserbade erhitzt (ZELINSKY, KRAPIWIN, B. 22, 653). Verhalten des Ammoniumsalzes beim Erhitzen: ZELINSKY, KRAPIWIN, B. 22, 653; BISCHOFF, VOIT, B. 23, 642. Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff entsteht neben dem Äthylester der hochschmelzenden Säure auch der Äthylester der niedrigschmelzenden (ZELINSKY, KRAPIWIN, B. 22, 651).

$NH_2C_2H_2O_4$  (bei 100°). Monoklin prismatisch (BEEZINA, M. 3, 615). Leicht löslich in Wasser (WIDEL, BRIX, M. 3, 614). —  $CuC_2H_2O_4$ . Grüner Niederschlag. Unlöslich in Wasser (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] 26, 362). —  $Ag_2C_2H_2O_4$ . Unendlich krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser (E. v. M., *J. pr.* [2] 26, 362). —  $CaC_2H_2O_4$  (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 75, 861). —  $CaC_2H_2O_4 + H_2O$  (ZELINSKY, KRAPIWIN, B. 22, 652). —  $CaC_2H_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser (Wm., BRIX, M. 3, 614). —  $SrC_2H_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser (OTTO, BROUETS, B. 18, 840). —  $BaC_2H_2O_4 + 4H_2O$ . Krystalle (ZELINSKY, KRAPIWIN, B. 22, 652). —  $PbC_2H_2O_4 + 3H_2O$ . Tafeln oder Nadeln. Wird bei 120° wasserfrei (O., BE., B. 16, 840).

Monomethylester  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen des Anhydrids der hochschmelzenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylbernsteinsäure mit Methylalkohol (BONE,

SUDBOROUGH, SPRANKLING, *Soc.* **85**, 546). — Platten (aus Petroläther). F: 49°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $6,05 \times 10^{-4}$ . Geschwindigkeit der Veresterung mittels Methylalkohols in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 15°: B., Su., Sr. —  $\text{AgC}_6\text{H}_{11}\text{O}_4$ . Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser.

**Dimethylester**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus dem Silbersalz der hochschmelzenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure und Methyljodid bei 100° (ZELINSKY, KRAPIWIN, *B.* **22**, 650). — Öl. Kp: 198–199°.

**Diäthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem Silbersalz der hochschmelzenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure mit Äthyljodid (ZELINSKY, KRAPIWIN, *B.* **22**, 651). — Flüssig. Kp: 219,5°; D<sub>4</sub>: 1,0130; D<sub>20</sub>: 1,0022 (Z., K.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1304,9 Cal. (OSSIPOW, *A. ch.* [6] **20**, 384, 390), 1329,4 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 421). — Gibt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 120° das bei 78° schmelzende Imid (Syst. No. 3201) der hochschmelzenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure (BISCHOFF, VOIT, *B.* **23**, 642).

**Di-akt.-amylester** (vgl. Bd. I, S. 385)  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ . B. Aus der hochschmelzenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure und linksdrehendem Amylalkohol mittels konz. Schwefelsäure (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 384). — Kp<sub>30</sub>: 185° (korr.). D<sub>4</sub><sup>vac.</sup>: 0,9452. n<sub>D</sub>: 1,4378.  $[\alpha]_D^{20}$ : +3,66°.

**b) Niedrigschmelzende Form, maleinoide Dimethylbernsteinsäure, Antidimethylbernsteinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Erwärmen des Anhydrids (Syst. No. 2475) der niedrigschmelzenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure mit Wasser (BONE, PERKIN, *Soc.* **69**, 265). Das Anhydrid der niedrigschmelzenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure entsteht aus der hochschmelzenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure bei längerem Erhitzen auf 210–215° (Bo., Pe., *Soc.* **69**, 264; vgl. FITTIG, *A.* **304**, 177) oder beim Destillieren (Bo., Pe., *Soc.* **69**, 265) oder bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid (Bo., Pe., *Soc.* **69**, 267). In geringer Menge beim Erhitzen der hochschmelzenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure mit konz. Salzsäure unter Druck auf 180° (Bo., Pe., *Soc.* **69**, 263). Weitere Bildungen siehe S. 665 bei der hochschmelzenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure.

Rhombische (VATER, *B.* **20**, 2743) Prismen (aus Wasser) (OTTO, RÖSSING, *B.* **20**, 2743). F: 129° (BONE, PERKIN, *Soc.* **69**, 260), 123–124° (ZELINSKY, *B.* **21**, 3167), 121–122° (LEUCKART, *B.* **18**, 2348), 120–121° (CRUM BROWN, WALKER, *A.* **274**, 44). D: 1,339 (TANATAR, TSCHELEBJEW, *Kh.* **22**, 549; *B.* **24** Ref., 271). 1 Tl. Säure löst sich in 33,3 Tln. Wasser von 14° (BISCHOFF, VOIT, *B.* **22**, 389). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwer in Schwefelkohlenstoff und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (BISCHOFF, VOIT, *B.* **23**, 640). Ist in warmem Benzol und Chloroform leichter löslich als die hochschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure (BONE, PERKIN, *Soc.* **69**, 261). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 674,2 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 418). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $1,38 \times 10^{-4}$  (CRUM BROWN, WALKER, *A.* **274**, 44),  $1,22 \times 10^{-4}$  (BISCHOFF, WALDEN, *B.* **22**, 1821), bei 23°:  $1,235 \times 10^{-4}$  (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **75**, 861); für die zweite Stufe  $k_2$ :  $0,53 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 233). — Die niedrigschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° größtenteils in die hochschmelzende Säure über (BONE, PERKIN, *Soc.* **69**, 264). Destilliert man die niedrigschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure, so steigt die Temperatur langsam auf 130° unter Abspaltung von Wasser, dann rasch auf 234°, wobei das Anhydrid der niedrigschmelzenden Säure als Öl übergeht, das sofort zu einer bei 87° schmelzenden krystallinischen Masse erstarrt (ZELINSKY, *B.* **21**, 3170; vgl. BONE, PERKIN, *Soc.* **69**, 265). Schon durch längeres Erhitzen auf den Schmelzpunkt wird die Säure vollständig in ihr Anhydrid übergeführt (FITTIG, *A.* **304**, 178). Liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid (OTTO, RÖSSING, *B.* **20**, 2743) oder mit Essigsäureanhydrid ihr bei 87° schmelzendes Anhydrid (BONE, PERKIN, *Soc.* **69**, 267). Bei der Einw. von Brom auf die geschmolzene Säure entsteht Dimethylmaleinsäureanhydrid (BISCHOFF, VOIT, *B.* **23**, 646). Das Ammoniumsalz gibt beim Erhitzen im Ammoniakstrom oder bei der trocknen Destillation das bei 109–110° schmelzende Imid (Syst. No. 3201) der niedrigschmelzenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure (ZE., KRAPIWIN, *B.* **22**, 650; Bi., V., *B.* **23**, 642). Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff entsteht neben dem Diäthylester der niedrigschmelzenden Säure der Diäthylester der hochschmelzenden (ZE., KR., *B.* **22**, 648).

$\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Krystallinischer Niederschlag (ZELINSKY, *B.* **21**, 3167; BISCHOFF, VOIT, *B.* **23**, 640). —  $\text{CaC}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (ZELINSKY, KRAPIWIN, *B.* **22**, 649). Ist in Wasser weniger löslich als das Salz der hochschmelzenden Säure (BONE, PERKIN, *Soc.* **69**, 262). —  $\text{BaC}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (ZE., KR., *B.* **22**, 649).

**Monomethylester**  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen des Anhydrids der niedrigschmelzenden  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure mit Methylalkohol (BONE, SUDBOROUGH, SPRANKLING, *Soc.* **85**, 545). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 38°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 25°:  $4,55 \times 10^{-5}$ . Geschwindigkeit der Veresterung mittels Chlorwasserstoffs in Methylalkohol bei 15°: *B.*, *SU.*, *SP.* —  $AgC_7H_{11}O_4$ .

**Dimethylester**  $C_9H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Silbersalz der niedrigschmelzenden  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure mit Methyljodid bei 100° (ZELINSKY, KRAPIWIN, *B.* **22**, 646). — Flüssig. *Kp.*: 199–200°.

**Diäthylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Silbersalz der niedrigschmelzenden  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure mit Äthyljodid (Z., K., *B.* **22**, 647). — Öl. *Kp.*<sub>761</sub>: 221–222°; *D.*<sub>4</sub><sup>15</sup>: 1,0218; *D.*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0072 (Z., K.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1298,2 Cal. (OSSIPOW, *A. ch.* [6] **20**, 384, 390).

**Di-akt-amylester** (vgl. Bd. I, S. 385).  $C_{16}H_{30}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Silbersalz der niedrigschmelzenden  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure und linksdrehendem Amylalkohol mittels Chlorwasserstoffs (WALDEN, *Ph. Ch.* **20**, 384). — *Kp.*<sub>15</sub>: 168–169° (korr.). *D.*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 0,9469. *n.*<sub>D</sub>: 1,4368.  $[\alpha]_D^{20}$ : +3,42°.

c) *Derivate von  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäuren, von denen es ungewiß ist, ob sie konfiguratив zur hochschmelzenden oder zur niedrigschmelzenden  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure gehören.*

**2.3-Dimethyl-butandiamid,  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure-diamid**  $C_6H_{12}O_2N_2 = HN \cdot C \cdot C(CH_3) : C \cdot C_2H_5$   
 $H_2N \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Man behandelt Kyanäthin  $HN \cdot C(C_2H_5) : N$

(Syst. No. 3565) in schwefelsaurer Lösung mit Brom, entfärbt mit schwefliger Säure, äthert aus und behandelt das aus der ätherischen Lösung gewonnene Öl mit konz. wäbr. Ammoniak (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **26**, 355, 358). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 260°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther.

**2.3-Dichlor-2.3-dimethyl-butandisäure,  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäure**  $C_6H_8O_4Cl_2 = HO_2C \cdot CCl(CH_3) \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben Dimethylmaleinsäureanhydrid bei 4-stündigem Kochen von 1 Tl.  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-propionsäure mit 4 Tln. molekularem Silber und dem mehrfachen Volumen Benzol (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] **41**, 463; vgl. OTTO, BECKURTS, *B.* **18**, 826, 847). — Krusten (aus Wasser). *F.*: 185° (O., B.). Sublimierbar. Kaum löslich in kaltem Benzol, reichlich in kaltem Wasser, Äther und noch leichter in Alkohol (O., B.). — Wird von Natriumamalgam in Dimethylbernsteinsäure und Dimethylfumarisäure (Syst. No. 179) (AUWERS, *Priv.-Mitt.*) umgewandelt (O., B., *B.* **18**, 850; O., RÖSSING, *B.* **20**, 2736; vgl. BISCHOFF, *Vort.* *B.* **22**, 389; **23**, 644). Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure entstehen die hochschmelzende und die niedrigschmelzende  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure (O., B., *B.* **18**, 851; O., R., *B.* **20**, 2736; vgl. *Br.*, *Vort.* *B.* **22**, 389; **23**, 644). Liefert beim Kochen mit Benzol und Silberpulver Dimethylmaleinsäureanhydrid (O., B., *B.* **18**, 849). Zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in HCl, CO<sub>2</sub> und 3-Chlor-2-methyl-buten-(2)-säure-(1) vom Schmelzpunkt 73° (O., B., *B.* **18**, 855). Beim Erhitzen der wäbr. Lösung des Natriumsalzes entstehen die bei 73° schmelzende und die bei 55° schmelzende 3-Chlor-2-methyl-buten-(2)-säuren-(1) und Methyläthylketon; beim Erhitzen der freien Säure mit Wasser auf 120° entstehen 3-Chlor-2-methyl-buten-(2)-säure-(1) vom Schmelzpunkt 73° und Methyläthylketon (O., H., *J. pr.* [2] **41**, 482). Wird von Chlor nicht verändert (O., B., *B.* **18**, 858). —  $Na_2C_6H_6O_4Cl_2$ . Blättchen. In Alkohol schwer löslich (O., B., *B.* **18**, 848). —  $K_2C_6H_6O_4Cl_2 + 2H_2O$ . Blättchen. Schwer löslich in Alkohol (O., B., *B.* **18**, 848).

**Monoamid**  $C_6H_9O_3NCl_2 = HO_2C \cdot CCl(CH_3) \cdot CCl(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung des Anhydrids (Syst. No. 2475) der  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Ammoniak (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] **41**, 469). — Krystallpulver. — Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes erfolgt Spaltung in 3-Chlor-2-methyl-buten-(2)-amid-(1),  $NH_4Cl$  und CO<sub>2</sub>. —  $NH_4C_6H_9O_3NCl_2$ . Seideglänzende Flitter. Unlöslich in absolutem Alkohol.

**2-Brom-2.3-dimethyl-butandisäure,  $\alpha$ -Brom- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäure**  $C_6H_9O_4Br = HO_2C \cdot CBr(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus der hochschmelzenden oder der niedrigschmelzenden  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure mit Brom und Phosphor (HELL, ROTHBERG, *B.* **22**, 66). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 91°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Wird von Zink und Salzsäure in niedrigschmelzende  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure umgewandelt.

**2.2'-Dibrom-2.3-dimethyl-butandisäure, Methyl-itaconsäuredibromid**  $C_6H_8O_4Br_2 = HO_2C \cdot CBr(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methyl-itaconsäure  $HO_2C \cdot C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  und Brom in ätherischer Lösung (FITTIG, KETTNER, *A.* 304, 174). — Weiß, krystallinisch. *F*: 153°.

**Diäthylester der 2.3-Dinitroso-2.3-dimethyl-butandisäure,  $\alpha, \alpha'$ -Dinitroso- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{10}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(NO) \cdot C(CH_3)(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Elektrolyse von  $\alpha$ -Oximino-propionsäure-äthylester  $CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  in wäbr. Lösung unter Zusatz von  $1/10$  der zur Bildung des entsprechenden Kaliumsalzes nötigen Menge Kaliumcarbonat (ULPIANI, RODANO, *R. A. L.* [5] 14 II, 604; *G.* 36 II, 83). — Öl. Unlöslich in Alkali. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

**9. 3-Methyl-2-methylsäure-butansäure-(1),  $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha, \alpha$ -dicarbonsäure, Isopropylmalonsäure**  $C_6H_{10}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H)_2$ . *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Isopropyljodid auf dem Wasserbade; man verseift den Ester mit konz. wäbr. Kalilauge (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 144). — Nadeln mit 2 Mol. Benzol (aus wasserfreiem Benzol). Verliert das Krystallbenzol beim Liegen an der Luft (ROMBURGH, *R.* 5, 238). Prismen; *F*: 87° (CONR., B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (CONR., B.). Löst sich ziemlich leicht in kochendem Benzol (R.). Mol. Verbrennungswärme bei konst. Vol.: 674,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 211). Elektrolyt. Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $1,27 \times 10^{-3}$  (BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 402), für die zweite Stufe  $k_2$ :  $0,35 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 225). — Zerfällt beim Erhitzen auf 180° in Kohlendioxyd und Isopropylessigsäure (CONR., B., *A.* 204, 151). Diese Zersetzung tritt nach SALZER (*J. pr.* [2] 61, 166) schon bei 120° ein. Wird auch beim Erhitzen in Glycerinlösung ziemlich leicht unter Bildung von Kohlendioxyd zersetzt (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C.* 1905 I, 671). —  $Ag_2C_6H_8O_4$ . Pulver. Fast unlöslich in Wasser (CONR., B., *A.* 204, 146).

**Dimethylester**  $C_6H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *Kp*<sub>770</sub>: 195° (BISCHOFF, *B.* 29, 977).

**Diäthylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Malonsäurediäthylester und Isopropyljodid in 10%igem alkoholischem Natriumäthylat auf dem Wasserbade (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 144). Man gibt zu einer Lösung von 3,6 g Natrium in etwa 80 g Alkohol 25 g Malonsäurediäthylester und dann 12,5 g Isopropylchlorid und erhitzt unter Druck auf 100° (KOETZ, *J. pr.* [2] 75, 495). — Flüssig. *Kp*: 213–214° (C., B.); *Kp*<sub>330</sub>: 188–188,5° (PERKIN, *Soc.* 45, 514). *D*<sub>4</sub><sup>25</sup>: 0,98521; *D*<sub>15</sub><sup>25</sup>: 0,99271 (P.); *D*<sub>15</sub><sup>20</sup>: 0,997 (C., B.). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 515, 551.

**Äthylester-nitril,  $\alpha$ -Cyan-isovaleriansäure-äthylester**  $C_6H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Natriumcyanessigsäureäthylester und Isopropyljodid in absolutem Alkohol (P. HENRY, *J.* 1889, 637, 638). Aus Natriumcyanessigsäureäthylester und Isopropylbromid in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade (E. FISCHER, FLATAU, *C.* 1909 II, 688; *B.* 42, 2983). — Schwach riechende Flüssigkeit. *Kp*<sub>745</sub>: 218–219° (korr.); *Kp*<sub>24–25</sub>: 115–116° (Fl., Fl.); *Kp*: 214° (P. H.). *D*<sub>15</sub><sup>15</sup>: 0,9864 (P. H.).

**Amid-nitril,  $\alpha$ -Cyan-isovaleriansäure-amid**  $C_6H_{10}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem  $\alpha$ -Cyan-isovaleriansäureäthylester mit konz. wäbr. Ammoniak (P. HENRY, *J.* 1889, 639). — Tafeln. *F*: 125°. *Kp*<sub>755</sub>: 277°.

**Dinitril, Isopropylmalonitril**  $C_6H_8N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CN)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Cyan-isovaleriansäureamid mit Phosphorsäureanhydrid (P. HENRY, *J.* 1889, 640). — Flüssig. *Kp*<sub>752</sub>: 204,5°. *D*<sub>15</sub><sup>15</sup>: 0,9228.

**2-Brom-3-methyl-2-methylsäure-butansäure-(1), Brom-isopropyl-malonsäure**  $C_6H_8O_4Br = (CH_3)_2CH \cdot CBr(CO_2H)_2$ . *B.* Durch Bromieren von Isopropylmalonsäure (KÖNIGS, MYLO, *B.* 41, 4436). — Prismen (aus Benzol). Schmilzt beim schnellen Erhitzen gegen 130° (korr.). Leicht löslich in Wasser; Alkohol, Aceton. — Spaltet beim Erhitzen auf 150°  $CO_2$  unter Bildung von  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure ab.

**Diäthylester**  $C_{10}H_{17}O_4Br = (CH_3)_2CH \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 10 g Isopropylmalonsäurediäthylester und 8 g Brom unter anfänglicher Eiskühlung (KOETZ, *J. pr.* [2] 75, 495). — Flüssig. *Kp*: 215–230°; *Kp*<sub>12</sub>: 119–123°. — Gibt beim Erhitzen mit Dimethylanilin auf 170–175°  $\beta, \beta$ -Dimethyl-acrylsäureäthylester, Malonsäurediäthylester und Isopropylidenmalonsäurediäthylester.

6. Dicarbonsäuren  $C_7H_{12}O_4$ .

1. *Heptandisäure*, *Pentan-a,a-dicarbonsäure*, *Pimelinsäure*  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ . B. Das aus Trimethylenbromid und Natriumcyanessigester in Alkohol entstehende Reaktionsprodukt läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf in einen flüchtigen und einen unflüchtigen Anteil zerlegen; verseift man den letzteren Anteil durch Kochen mit wäBr. Kalilauge, und erhitzt die aus der alkalischen Lösung in Freiheit gesetzte Säure auf 210° bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung, so erhält man Pimelinsäure (CARPENTER, PERKIN, *Soc.* 75, 933). Pimelinsäure entsteht ferner bei der Einw. von Kohlendioxyd auf Pentamethylen-1.5-bis-magnesiumbromid neben Cyclohexanon (GIGNARD, VIGNON, *C. r.* 144, 1359). Durch Verseifen von Heptandinitril (HAMONET, *C. r.* 139, 60; *Bl.* [3] 33, 532). Durch mehrstündiges Erhitzen von Oxyketopimelinsäurediäthylester  $[C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]$  oder  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 320) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 200° (W. WISLICIENUS, GOLDSTEIN, MÜNZESHEIMER, *B.* 31, 626). Aus Furonsäure  $HO_2C \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 200° (BAEYER, *B.* 10, 1358). Aus Piperylendicarbonsäure  $HO_2C \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  durch energische Reduktion in alkalischer Lösung mit Natriumamalgam (WILLSTÄTTER, *B.* 31, 1550). Beim Erhitzen von Hydrochelidonsäure  $CO(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$  mit Jodwasserstoffsäure auf 200–210° (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 5, 358; MARCKWALD, *B.* 21, 1400). Durch Erhitzen von Chelidonsäure  $OC \begin{matrix} CH : C(CO_2H) \\ CH : C(CO_2H) \end{matrix} O$  (Syst. No. 2621) mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 200–210° (HAI., LIE., *M.* 5, 359). Aus  $\zeta$ -Amino-önanthsäure durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung (WALLACH, *A.* 343, 44; vgl. W., *A.* 312, 209). — Bei der Oxydation von Suberon  $C_7H_{12}O$  mit konz. Salpetersäure (SCHORLEMMER, DALE, *A.* 199, 148; MARKOWNIKOW, *J. pr.* [2] 49, 434; J. WISLICIENUS, MAGER, *A.* 275, 359). Bei Behandlung von Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit Natrium und kochendem Amylalkohol (EINHORN, LUMSDEN, *A.* 286, 266). Durch Erhitzen von Salicylsäure mit Natrium und Amylalkohol (EL., LU., *A.* 286, 269). Beim Behandeln von Guajacolcarbonsäureester mit Natrium und Amylalkohol (EL., LU., *A.* 286, 266). Aus Anthranilsäure durch Einw. von Natrium und siedendem Amylalkohol (EINHORN, WILLSTÄTTER, *B.* 26, 2914; 27, 331; EL., MEYENBURG, *B.* 27, 2467). — Beim Erhitzen von Pentan-a,a,e,e-tetracarbonsäure auf 200–220° (W. H. PERKIN jun., PRENTICE, *Soc.* 59, 825; BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 5, 687). Bei der Oxydation von Ricinusöl mit Salpetersäure, neben anderen Säuren (GANTTER, HELL, *B.* 17, 2213).

*Darst.* In ein siedendes Gemenge von 10 g Natrium und 50 g Amylalkohol tröpfelt man allmählich die Lösung von 5 g Salicylsäure in 100 g Amylalkohol. Ist alles Natrium gelöst, so trägt man noch stückweise 7–10 g Natrium ein, indem man die Temperatur nicht über 170° steigen läßt. Man kühlt auf 100° ab, schüttelt mit nicht zu wenig Wasser, säuert die eingeeengte wäBr. Schicht durch Salzsäure an und schüttelt mit Äther aus. Den nach Verdunsten des Äthers verbleibenden Rückstand erwärmt man mit Wasser, wobei er bis auf ein Öl in Lösung geht; aus der wäBr. Lösung krystallisiert beim Erkalten zuerst etwa vorhandene Salicylsäure und dann Pimelinsäure. Etwa noch beigemengte Salicylsäure entfernt man durch Schütteln der Lösung der rohen Säure in Soda mit Permanganatlösung in der Kälte; oder man stellt die Ester dar und entfernt Salicylsäureester durch verdünnte Natronlauge (EINHORN, LUMSDEN, *A.* 286, 260; WALKER, LUMSDEN, *Soc.* 79, 1198; vgl. VANZETTI, *G.* 39 I, 46). — Das aus N-Benzoyl-piperidin mit Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentabromid erhaltene Gemisch von Benzonitril und Pentamethylenchlorid bzw. -bromid wird in alkoholischer Lösung mit Cyankalium behandelt. Man entfernt das Benzonitril durch Destillation mit Wasserdampf und verseift das entstandene Pimelinsäuredinitril durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 120° (v. BRAUN, *B.* 37, 3591).

Monoklin prismatische (v. LANG, *Z. Kr.* 25, 527; *M.* 5, 359) Krystalle (aus Wasser) (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 5, 359).  $F: 103^\circ$  (HAMONET, *C. r.* 139, 60; *Bl.* [3] 33, 533),  $105^\circ$  (VOLHARD, *A.* 267, 81),  $105-106^\circ$  (MARKOWNIKOW, *J. pr.* [2] 49, 435; AUWERS, *A.* 292, 151). Sublimiert unzersetzt (VOLHARD, *A.* 267, 81).  $Kp_{100}: 272^\circ$ ;  $Kp_{760}: 251.5^\circ$ ;  $Kp_{760}: 223^\circ$ ;  $Kp_{100}: 212^\circ$  (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 23, 818). 100 Tle. Wasser lösen bei  $13.5^\circ$  2,52 Tle. Säure (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 826). 100 ccm wäBr. Lösung enthalten bei  $20^\circ$  5 Tle. Säure (LAMOUROUX, *C. r.* 138, 999). 1 Tl. löst sich in 24 Tln. Wasser von  $20^\circ$  (BAEYER, *B.* 10, 1358). Die wäBr. Lösung neigt zur Übersättigung (GANTTER, HELL, *B.* 17, 2215). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol (BAEYER), fast unlöslich in kaltem Benzol (MARKOWNIKOW). Ebullioskopisches Verhalten: MAMELI, *G.* 33 I, 491. Molekulare Verbrennungswärme für konstantes Volum: 828,3 Cal. (STORMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 487; vgl. ST., K., LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 215). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei  $25^\circ$ :  $3,485 \times 10^{-5}$  (BETHMANN, *A.* 275, 360; WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 491),  $3,23 \times 10^{-5}$  (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 196),  $3,22 \times 10^{-5}$  (VOERMAN, *R.* 23, 277). Elektro-

lytische Dissoziationskonstante für die zweite Stufe  $k_2$ :  $2,6 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei  $100^\circ$  bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 220),  $4,4 \times 10^{-6}$  (durch Verteilung bestimmt) (CHANDLER, *Am. Soc.* 30, 713). — Liefert bei der elektrolytischen Zersetzung des Kaliumsalzes Kohlenoxyd, Äthylen und Propylen neben geringen Mengen komplizierter ungesättigter Kohlenwasserstoffe (VANZETTI, *R. A. L.* [5] 17 II, 332; *G.* 39 I, 47). Gibt bei 6–7-stündigem Erhitzen mit der 10-fachen Menge Acetylchlorid Pimelinsäureanhydrid (VOERMAN, *R.* 23, 270). Auch bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Pimelinsäureanhydrid (BLANC, *C. r.* 144, 1357; *Bl.* [4] 3, 779). Bei der trocknen Destillation des pimelinsäuren Calciums entsteht Cyclohexanon (*J. WISLICENUS, MAGER, A.* 275, 361; *BAEYER, A.* 278, 100).

Trennung der Pimelinsäure von Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure: BOUVEAULT, *Bl.* [3] 19, 562.

$\text{CuC}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Grüner Niederschlag (GANTTER, HELL, *B.* 17, 2216). —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Krystallinischer Niederschlag (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 199, 148). —  $\text{CaC}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (*J. WISLICENUS, MAGER, A.* 275, 361; *ENHORN, LUMSDEN, A.* 286, 261). Ist in der Hitze schwerer löslich als in der Kälte (DA., *SCHO.*, *A.* 199, 138). —  $\text{BaC}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln, leicht löslich in Wasser (DA., *SCHO.*, *A.* 199, 148). —  $\text{PbC}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Weißer Niederschlag (*GA., HELL, B.* 17 2215).

**Monoäthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus dem Diäthylester durch partielle Verseifung und Zersetzung des gebildeten Alkalisalzes mit Salzsäure (WALKER, LUMSDEN, *Soc.* 79, 1199). — Farbloses Öl, wird bei  $0^\circ$  nicht fest. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (W., L.). — Das Kaliumsalz liefert bei der Elektrolyse den Diäthylester der Dodecandisäure (KOMPPA, *C.* 1899 II, 1016). — Calciumsalz. Leicht löslich in Wasser, und zwar leichter in kaltem als in heißem (W., L.).

**Diäthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Pimelinsäure durch Kochen mit absolutem Alkohol und konz. Schwefelsäure (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 825). — Durchdringend riechendes Öl.  $\text{Kp}_{100}$ :  $192-194^\circ$  (korr.).  $D_4^{20}$ : 1,0080;  $D_4^{25}$ : 0,9988;  $D_4^{30}$ : 0,9920 (PE., PE.). — Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, *B.* 31, 1846. Gibt bei Einw. von Natriumäthylat Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (DIECKMANN, *A.* 317, 93).

**Anhydrid**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{CH}_2 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O} (?)$  s. Syst. No. 2475.

**Dichlorid**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{ClOC} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{COCl}$ . *B.* Aus Pimelinsäure und Thionylchlorid bei  $30^\circ$  (BLAISE, KOEHLER, *Bl.* [4] 5, 687). — Farblose Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{15}$ :  $137^\circ$ .

**Dinitril, Pentamethylen-dicyanid, Pimelinsäuredinitril**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2 = \text{NC} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CN}$ . *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. fein pulverisiertem Kaliumcyanid auf 1.5-Dijod-pentan in Gegenwart von 85%igem Alkohol bei Wasserbadtemperatur (HAMONET, *C. r.* 139, 60; *Bl.* [3] 33, 532). — *Darst.* Durch längeres Kochen von (rohem, benzonitrilhaltigem) 1.5-Dichlor-pentan (aus N-Benzoyl-piperidin mit Phosphorpentachlorid) oder 1.5-Dibrom-pentan mit Kaliumcyanid in alkoholisch-wäßriger Lösung (v. BRAUN, *B.* 37, 3589). — Ziemlich bewegliche Flüssigkeit, erstarrt in einem Kältegemisch aus Kohlendioxyd und Äther zu einer glasigen Masse (H.).  $\text{Kp}_{14}$ :  $175-176^\circ$  (H.);  $\text{Kp}_{15}$ :  $171-172^\circ$  (v. B.).  $D_4^{18}$ : 0,949 (H.). Mit organischen Solvenzien, außer Ligroin, in allen Verhältnissen mischbar, unlöslich in Wasser (v. B.). — Läßt sich mit Natrium und Alkohol ziemlich glatt zu Heptamethyldiamin reduzieren (v. BRAUN, MÜLLER, *B.* 38, 2206).

**2.3 (P)-Dibrom-heptandisäure,  $\alpha\beta$  (P)-Dibrom-pimelinsäure, Dibromid der bei  $120-121^\circ$  schmelzenden Dihydropiperylendicarbonsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} (?)$ . *B.* Aus Dihydropiperylendicarbonsäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} (?)$  (F:  $120-121^\circ$ ) durch Bromdampf (WILLSTÄTTER, *B.* 31, 1550). — Farblose Spieße (aus konz. Ameisensäure). F:  $140^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser.

**2.6-Dibrom-heptandisäure,  $\alpha\alpha'$ -Dibrom-pimelinsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Pimelinsäure oder Pimelinsäurediäthylester durch Behandlung mit Brom und Phosphor und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (Wl., *B.* 28, 659). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F:  $140-142^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Chloroform, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — Natriumäthylat erzeugt Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.2).

**Diäthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Das Einwirkungsprodukt von Brom und Phosphor auf Pimelinsäure oder Pimelinsäurediäthylester wird mit absolutem Alkohol behandelt (WILLSTÄTTER, *B.* 28, 660). — Öl.  $\text{Kp}_{25}$ :  $224^\circ$  (korr.);  $\text{Kp}_{30}$ :  $230^\circ$  (korr.). — Gibt bei der Einw. von flüssigem Ammoniak die Amide

zweier stereoisomerer Piperidindicarbonsäuren-(2.6)  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2 \end{matrix}$  (E. FISCHER, B. 34, 2543).

**3.4 (P)-Dibrom-heptandisäure,  $\beta, \gamma$  (P)-Dibrom-pimelinsäure**, Dibromid der bei  $91^\circ$  schmelzenden Dihydropiperylendicarbonsäure  $C_7H_{10}O_4Br_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?). B. Aus der Dihydropiperylendicarbonsäure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?) (F:  $91^\circ$ ) durch Bromdampf (WILLSTÄTTER, B. 31, 1549). — Prismen (aus konz. Ameisensäure). F:  $130^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

**2.3.4.5-Tetrabrom-heptandisäure,  $\alpha, \beta, \gamma, \beta'$ -Tetrabrom-pimelinsäure**, Piperylendicarbonsäure-tetrabromid  $C_7H_6O_4Br_4 = HO_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Piperylendicarbonsäure und Brom (WILLSTÄTTER, B. 28, 3290). — Wärfchen (aus Äther + Ligroin). F:  $218^\circ$  (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Chloroform, unlöslich in Benzol, Ligroin und kaltem Wasser.

**2. 2-Methyl-hexandisäure, Pentan- $\alpha, \delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl-adipinsäure**  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\delta$ -Methyl- $\delta$ -cyan-valeriansäure beim Kochen mit wäbr. Kalilauge (BEST, THORPE, Soc. 95, 712). Durch Verseifung des (nicht rein erhaltenen) Pentan- $\alpha, \delta, \delta$ -tricarbonsäuretriäthylesters mit konz. Salzsäure (MELLOR, Soc. 79, 130). Durch Destillation von Pentan- $\alpha, \delta, \delta$ -tricarbonsäure im Vakuum (MONTMARTINI, G. 26 II, 278). Beim Erhitzen von Pentan- $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -tetracarbonsäure im Vakuum (BONE, W. H. PERKIN jun., Soc. 65, 115). — Der Dimethylester entsteht beim Erhitzen von 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester mit wenig Natrium-methylat in Methylalkohollösung auf  $100^\circ$  (BOUVEAULT, LOCQUIN, C. r. 146, 83, 138; Bl. [4] 3, 436, 450), der Diäthylester durch Erwärmen von 1-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit alkoholischer Natriumäthylatlösung (DIECKMANN, A. 317, 69) oder durch Erhitzen mit wenig Natriumäthylat in absolutem Alkohol auf  $150^\circ$  (BOU., L., C. r. 146, 83, 138; Bl. [4] 3, 442); man verseift diese Ester durch 6-stündiges Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohr auf  $140-150^\circ$  (BOU., L., Bl. [4] 3, 450; vgl. BOU., Bl. [3] 21, 1022; PRZEWALSKI, C. 1903 II, 23).  $\alpha$ -Methyl-adipinsäure entsteht neben  $\beta$ -Methyl-adipinsäure bei der Oxydation von (optisch aktivem) 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit 10 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) bei  $60-70^\circ$ ; die Trennung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-adipinsäure kann durch fraktionierte Krystallisation der Dianilide geschehen; das Dianilid der  $\alpha$ -Methyl-adipinsäure ist leichter löslich in Alkohol als das der  $\beta$ -Methyl-adipinsäure (MARKOWNIKOW, A. 336, 302). Da das oxydierte 1-Methyl-cyclohexanon-(3) optisch aktiv war, so ist vielleicht auch die auf diesem Wege erhaltene  $\alpha$ -Methyl-adipinsäure eine aktive Modifikation der Säure (BEILSTEIN-Redaktion).

Krystalle. F:  $64^\circ$  (BEST, THORPE),  $63^\circ$  (MELLOR),  $62-63^\circ$  (MONTMARTINI),  $60^\circ$  (BOUVEAULT, LOCQUIN, Bl. [4] 3, 450),  $57,5-61,5^\circ$  (PRZEWALSKI).  $Kp_{25}$ :  $216-220^\circ$  (Mo.);  $Kp_{15}$ :  $209^\circ$  (BOU., Lo.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, weniger in kaltem Benzol, schwer in Petroläther (BOU., Lo.; vgl. BONE, PERKIN). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k_1$  bei  $24,4^\circ$ :  $4,1 \times 10^{-5}$  (MELLOR). — B. Gibt bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch Bernsteinsäure (Mo.). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin ein Gemisch von Monoanilid und Dianilid, in dem ersteres vorherrscht (Unterschied von  $\beta$ -Methyl-adipinsäure) (BOUVEAULT, TETRY, Bl. [3] 25, 443; BOUVEAULT, LOCQUIN, Bl. [4] 3, 451). —  $Ag_2C_7H_{10}O_4$  (BONE, PERKIN, Soc. 67, 116).

**Dimethylester**  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Siehe  $\alpha$ -Methyl-adipinsäure. — Flüssig.  $Kp_{15}$ :  $116-117^\circ$ ;  $Kp_{10}$ :  $112-114^\circ$ ; D: 1,054 (BOUVEAULT, LOCQUIN, C. r. 146, 138; Bl. [4] 3, 436, 451). — Geht unter dem Einfluß von Natrium bezw. Natriumamid in den Methylester der 3-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1) über.

**Diäthylester**  $C_{11}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe  $\alpha$ -Methyl-adipinsäure. —  $Kp_{15}$ :  $127-129^\circ$  (DIECKMANN, A. 317, 69);  $Kp_{15}$ :  $132-134^\circ$ ; D: 1,010 (BOUVEAULT, LOCQUIN, C. r. 146, 138; Bl. [4] 3, 442). — Geht unter dem Einfluß von Natriumamid in den Äthylester der 3-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1) über (B., L.), desgl. durch Natrium resp. Natriumäthylat (D.).

**Diacetolester**  $C_{13}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Säure mit Chloroaceton (BOUVEAULT, LOCQUIN, C. r. 146, 139; Bl. [4] 3, 451; vgl. L., C. r. 138, 1274). —  $Kp_{15}$ :  $230^\circ$ .

**2-Methyl-hexandiamid,  $\alpha$ -Methyl-adipinsäurediamid**  $C_7H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dem  $\alpha$ -Methyl-adipinsäuredimethylester und

wäbr. Ammoniak (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* **146**, 138; *Bl.* [4] **3**, 451). — Weiße Krystalle. F: 186,5°. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in organischen Lösungsmitteln.

**2-Methyl-hexannitril-(1)-säure-(6),  $\delta$ -Cyan-n-capronsäure**  $C_7H_{11}O_2N = NC \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus [ $\gamma$ -Cyan-butyl]-malonsäure bei 180° (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 705). Beim Auflösen von 1-Methyl-1-cyan-cyclopentan-2) in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge (*B.*, *Th.*, *Soc.* **95**, 712). — Zähes Öl. Gibt beim Kochen mit Kalilauge  $\alpha$ -Methyl-adipinsäure. —  $AgC_7H_{10}O_2N$ . Weißer mikrokristallinischer Niederschlag.

**3. 2-Methylsäure-hexansäure-(1), Pentan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, Butyl-malonsäure**  $C_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H)_2$ . *B.* Durch Kochen von  $\alpha$ -Brom-capronsäure-äthylester mit Kaliumcyanid und wäbr. Alkohol und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit Kali (HELL, LUMPP, *B.* **17**, 2218). — Prismen (aus Wasser). F: 101,5° (H., L.), 98,5° (MASSOL, *Bl.* [3] **21**, 277). 100 ccm wäbr. Lösung enthalten bei 0°: 11,6 Tle., bei 50°: 79,3 Tle. Säure (M., LAMOUROUX, *C. r.* **128**, 1000). Lösungswärme: M., *Bl.* [3] **21**, 277. Leicht löslich in Alkohol und Äther (H., L.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,03 \times 10^{-3}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 449). Neutralisationswärme: M., *Bl.* [3] **21**, 277. — Zerfällt bei 150° in Kohlendioxyd und Capronsäure (H., L.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter bis violetter Farbe (H., L.). —  $CuC_7H_{10}O_4 + H_2O$ . Hellblaue fettglänzende Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 0,0866 Tle. Salz. Wird bei 110° wasserfrei und ultramarinblau (H., L.). —  $Ag_2C_7H_{10}O_4$ . Sehr feinpulveriger Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen bei 23° 0,119 Tle. Salz (H., L.). —  $CaC_7H_{10}O_4 + 2H_2O$ . Amorpher Niederschlag (SALZER, *J. pr.* [2] **61**, 159). —  $BaC_7H_{10}O_4$ . Blättchen. 100 Tle. Wasser von 24° lösen 2,98 Tle. Salz (H., L.). —  $PbC_7H_{10}O_4$ . Niederschlag, aus glänzenden Blättchen bestehend. 100 Tle. Wasser von 20° lösen 0,0112 Tle. Salz (H., L.).

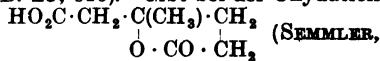
**Mononitril,  $\alpha$ -Cyan-n-capronsäureamid**  $C_7H_{12}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot (CO)NH_2$ . *B.* Aus Butyraldehyd, Cyanessigsäureäthylester und Ammoniak, neben dem Ammoniumsals des Propyldicyanglutaconimids  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} C(CN) \cdot C(OH) \\ C(CN) : C(OH) \end{smallmatrix} \cdot N$  (Syst. No. 3364) (GUARESCHI, *C.* **1902** II, 700). — Nadeln (aus Wasser). F: 125,5–126,5°. Sublimierbar. Löslich in Äther; sehr leicht löslich in Pyridin.

**4. 3-Methyl-hexandisäure,  $\beta$ -Methyl-butan- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Methyl-adipinsäure**  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) **Rechtsdrehende Form, d- $\beta$ -Methyl-adipinsäure**  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von d-Citronellol (Bd. I, S. 451) erst mit Kaliumpermanganat, dann mit Chromsäure und Schwefelsäure (TIEMANN, R. SCHMIDT, *B.* **29**, 908). Bei der Oxydation von d-Citronellal (Bd. I, S. 745) erst mit Kaliumpermanganat und dann mit Chromsäure und Schwefelsäure (TIE., R. SCH., *B.* **29**, 908). Beim Erwärmen der Ozonide des d-Citronellals mit Wasser auf dem Wasserbade (HARRIES, HIMMELMANN, *B.* **41**, 2195). Bei der Oxydation von d-Citronellasäure erst mit Kaliumpermanganat und dann mit Chromsäure und Schwefelsäure (TIE., R. SCH., *B.* **29**, 908; vgl. SEMMLER, *B.* **26**, 2257). Beim Erwärmen der Ozonide der d-Citronellasäure mit Wasser auf dem Wasserbade (HA., Ht., *B.* **41**, 2197). Bei der Oxydation von 2,6-Dimethyl-octanol-(3)-säure-(8) mit Kaliumpermanganat bei 100° (BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 30). Beim Erwärmen von 2,6-Dimethyl-octanon-(3)-säure-(8) (Oxymenthylsäure) mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (BECKMANN, MEHLÄNDER, *A.* **289**, 378). — Durch Oxydation von 1-Methyl-cyclohexen-(3) (MARKOWNIKOW, *Ж.* **35**, 1055; *C.* **1904** I, 1346; *A.* **336**, 314, 321). Beim Schütteln von 8 g 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit 23 g Kaliumpermanganat und 4 g Kaliumhydroxyd, gelöst in  $\frac{3}{4}$  Liter Wasser (WALLACH, *A.* **289**, 344; vgl. W., *B.* **32**, 3339; SPERANSKI, *Ж.* **34**, 10; *C.* **1902** I, 1221), desgl. bei Oxydation mit Salpetersäure (BOUVEAULT, TETRY, *Bl.* [3] **25**, 442; SPER., *Ж.* **34**, 10; *C.* **1902** I, 1221), neben  $\alpha$ -Methyl-adipinsäure (MARK., *A.* **336**, 301). Die Trennung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-adipinsäure erfolgt durch fraktionierte Krystallisation der Dianilide, von denen das der  $\beta$ -Methyl-adipinsäure in Alkohol schwerer löslich ist als das der  $\alpha$ -Methyl-adipinsäure (MARK.). Durch Oxydation von 100 Tln. Pulegon mit einer verdünnten Lösung von 210 Tln. Kaliumpermanganat (SEMMLER, *B.* **25**, 3516; vgl. SPER. *Ж.* **34**, 10; *C.* **1902** I, 1221). Bei der Oxydation von Isopulegol (TIEMANN, R. SCHMIDT, *B.* **30**, 25). Bei der Oxydation von Menthol durch Kaliumpermanganat, neben 2,6-Dimethyl-octanon-(3)-säure-(8) („Oxymenthylsäure“) (ARTH, *A. ch.* [6] **7**, 455). Bei der Oxydation von Menthon mit 4%iger Kaliumpermanganatlösung, neben anderen Produkten (MANASSE, RUPE, *B.* **27**, 1818; vgl. SPERANSKI, *Ж.* **34**, 10; *C.* **1902** I, 1221; MARKOWNIKOW, *Ж.* **35**, 238; *C.* **1903** II, 288).

**Darst.** Man trägt allmählich 40 Tle. Kaliumpermanganat, gelöst in 1000 Tln. Eiswasser, unter Umschütteln in ein Gemisch von 20 Tln. Citronellal und 1000 Tln. Eiswasser ein, erhitzt die filtrierte Lösung mit einer Mischung von 40 Tln. Kaliumdichromat und 50 Tln. Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Reduktion des Dichromats, entfernt das entstandene Aceton durch Destillation mit Wasserdampf, befreit durch Soda von Chromverbindungen und behandelt die Lösung in der Wärme mit Permanganat, bis dieses nicht mehr schnell entfärbt wird; man fällt aus dem Filtrat Oxalsäure mit Calciumchlorid aus, säuert nach dem Filtrieren stark mit Schwefelsäure an und äthert die  $\beta$ -Methyl-adipinsäure aus. Nötigenfalls reinigt man sie mittels ihres Kupfersalzes (TIEMANN, SCHMIDT, *B.* 29, 908). Reinigung der Säure durch Vakuumdestillation: SPERANSKI.

Krystalle (aus Chloroform + Benzol). F: 93–94,5°; die erstarrte Probe schmilzt, sofort wieder erhitzt, bei 84,5° (WAGNER, *B.* 27, 1642). Schmilzt bei 100° getrocknet, bei 90,5° bis 91°, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, bei 78–83° (MARKOWNIKOW, *C.* 1903 II, 288); F: 91° (SPERANSKI, *C.* 1902 I, 1222), 89° (BAEYER, ÖHLER, *B.* 29, 30), 86° bis 87,5° (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 456), 84,5° (SEMMLER, *B.* 25, 3516).  $Kp_{20}$ : 230°;  $Kp_2$ : 205° (MARK., *C.* 1903 II, 288);  $Kp_{14,5}$ : 210–212° (SEMMLER, *B.* 25, 3516). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton, Äther und Essigester, wenig in kaltem Benzol, Toluol und Xylol, sehr wenig in Benzin und Petroläther (MARK., *C.* 1903 II, 288).  $[\alpha]_D$ : +8,42° (2,463 g in 100 ccm Wasser) (MANASSE, RUPE, *B.* 27, 1820);  $[\alpha]_D$ : +8,62° (in 17,4%iger wäbr. Lösung) (MARK., *C.* 1903 II, 288). Für eine Lösung von 5 g in 10 g Alkohol (von 94% ist bei 1 dm Säulenlänge  $\alpha_D$ : +2° (SEMMLER, *B.* 25, 3516). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $4,2 \times 10^{-5}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 491),  $4,01 \times 10^{-5}$  (OSTWALD; s. MANASSE, RUPE, *B.* 27, 1821),  $3,97 \times 10^{-5}$  (FRANKE, *B.* 27, 1821). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt kein Anhydrid (TIEMANN, R. SCHMIDT, *B.* 29, 910). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat  $\gamma$ -n-Valerolacton- $\gamma$ -essigsäure



und  $\gamma$ -n-Valerolacton (MARKOWNIKOW, *C.* 1903 II, 288). Liefert bei der Destillation mit Natronkalk 1-Methyl-cyclopentan-3-on (SEMMLER, *B.* 25, 3517; MARKOWNIKOW, *C.* 1899 I, 1211). Gibt mit Phenylisocyanat das Dianilid  $C_5H_{10}(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$  (ARTH, *Bl.* [3] 15, 228).

$CuC_7H_{10}O_4$ . Weißgrüner amorpher Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser in blaugüne Prismen übergeht (MANASSE, RUPE, *B.* 27, 1820). —  $Ag_2C_7H_{10}O_4$ . Niederschlag (ARTH, *A. ch.* [6] 7, 459). —  $BaC_7H_{10}O_4$ . Pulver (BECKMANN, MEHLÄNDER, *A.* 289, 379).

**Dimethylester**  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (FREUNDLER, *Bl.* [3] 13, 7). —  $Kp_{15}$ : 126°;  $D^{15}$ : 1,008;  $[\alpha]_D$ : +3°49' (HALLER, DESFONTAINES, *C. r.* 140, 1207).

**Monoäthylester**  $C_9H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Als Nebenprodukt bei der Darst. des Diäthylesters (s. u.) (MARKOWNIKOW, *Ж.* 35, 246; *C.* 1903 II, 287). —  $Kp_{11}$ : 164–166°.  $D_5^0$ : 1,0830;  $D_5^{25}$ : 1,0673.

**Diäthylester**  $C_{11}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *Darst.* Aus 1 Tl.  $\beta$ -Methyl-adipinsäure, 1,8 Tln. Alkohol und 0,25 Tln. konz. Schwefelsäure durch 18-stündiges Kochen, neben dem Monoäthylester (MARKOWNIKOW, *Ж.* 35, 245; *C.* 1903 II, 287). — Flüssig.  $Kp_{74,5}$ : 257° (M.);  $Kp_{15}$ : 138° (HALLER, DESFONTAINES, *C. r.* 140, 1207; vgl. H., D., *C. r.* 136, 1613);  $Kp_{10}$ : 126,5° (SEMMLER, *B.* 25, 3517).  $D_5^0$ : 1,0128;  $D_5^{25}$ : 0,9950 (M.);  $D_5^{15}$ : 1,04 (H., D., *C. r.* 140, 1207);  $D^{20}$ : 1,0001 (S.).  $n_D$ : 1,4335 (S.).  $[\alpha]_D$ : +2°24' (H., D., *C. r.* 140, 1207; vgl. *C. r.* 136, 1613).  $[\alpha]_D$  bei verschiedenen Temperaturen: GUYE, ASTON, *C. r.* 124, 196. — Liefert beim Erhitzen mit Natrium und absolutem Alkohol 3-Methylhexandiol-(1.6) (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 137, 329; *Bl.* [3] 31, 1204).

**Dipropylester**  $C_{13}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Säure mit Propylalkohol und Chlorwasserstoff (FREUNDLER, *Bl.* [3] 13, 824). — Flüssig.  $Kp_{25}$ : 156°;  $D^{20}$ : 0,964 (Fr.).  $Kp_{15}$ : 166–167°;  $D^{20}$ : 0,964;  $[\alpha]_D$ : +2°10' (HALLER, DESFONTAINES, *C. r.* 140, 1207).  $[\alpha]_D$  bei verschiedenen Temperaturen: GUYE, ASTON, *C. r.* 124, 196.

**Diisobutylester**  $C_{15}H_{28}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  $Kp_{20}$ : 195–196°;  $Kp_{15}$ : 169–171°;  $D^{15}$ : 0,947 (FREUNDLER, *Bl.* [3] 13, 824).  $Kp_{20}$ : 178–180°;  $D^{15}$ : 0,947;  $[\alpha]_D$ : +2°09' (HALLER, DESFONTAINES, *C. r.* 140, 1207).

**Dichlorid**  $C_7H_{10}O_2Cl_2 = ClOC \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$ . *B.* Aus  $\beta$ -Methyl-adipinsäure mit Phosphorpentachlorid (SEMMLER, *B.* 26, 774). — Flüssig.  $Kp_{10}$ : 117–119°.  $D^{20}$ : 1,2201.  $n_D$ : 1,4709.

**Diamid**  $C_7H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Methyl-adipinsäuredichlorid mit konz. wäbr. Ammoniak (SEMMLER, *B.* 26, 774). — Krystalle (aus Wasser). F: 191°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther.

**Dihydrazid**  $C_7H_{10}O_2N_4 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Ester durch Erhitzen mit Hydrazinhydrat (ÉTAIX, FREUNDLER, *Bl.* [3] 17, 806). — Weiße Nadeln. *F.*: 136°. Löslich in Wasser, siedendem Alkohol und Aceton, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

**Diazid**  $C_7H_{10}O_2N_6 = N_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ . *Darst.* Aus dem Dihydrazid durch Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure (ÉTAIX, FREUNDLER, *Bl.* [3] 17, 806). — Schweres Öl. Erstarrt nicht bei  $-10^\circ$ .

**Diäthylester der 2.5-Dibrom-3-methyl-hexandisäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\beta$ -methyl-adipinsäure-diäthylester**  $C_{11}H_{18}O_4Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Bromieren von rechtsdrehender  $\beta$ -Methyl-adipinsäure mit Brom und Phosphor und Eintragen des Produktes in Alkohol (WILLSTÄTTER, v. SICHERER, *B.* 32, 1291). — Öl.  $Kp_{24}$ : 202–204° (korr.);  $Kp_9$ : 182–183°.

*b) Linksdrehende Form, l- $\beta$ -Methyl-adipinsäure*  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von l-Rhodinol erst mit Kaliumpermanganat, dann mit Chromsäure (TIEMANN, R. SCHMIDT, *B.* 29, 923; vgl. BOUVEAULT, *C. r.* 122, 673; *Bl.* [3] 23, 465). — *F.*: 84,5° (T., SCH.). Die 33%ige wäbr. Lösung dreht im 1-dm-Rohr 2° nach links (T., SCH.).

*c) Inaktive Form, dl- $\beta$ -Methyl-adipinsäure*  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 1 Tl. d- und 1 Tl. l- $\beta$ -Methyl-adipinsäure (TIEMANN, R. SCHMIDT, *B.* 29, 923). Bei der Oxydation von Citronellol aus Pelargoniumöl (T., SCH., *B.* 29, 925). Aus 3-Methyl-2-methylsäure-hexandisäure durch kurzes Erhitzen auf 200° (NOYES, COX, *Am. Soc.* 25, 1095). Durch Oxydation von 1-Methyl-cyclohexen-(3) mit Kaliumpermanganat (MARKOWNIKOW, *Jk.* 35, 242; *C.* 1903 II, 287). Durch Oxydation des Essigsäureesters des 1-Methyl-cyclohexen-(3)-ols-(4) mit Kaliumpermanganat (MANNICH, HANCU, *B.* 41, 569). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 93–94° (T., SCH.), 94° (M., H.), 89,2° (N., C.).

**5. 3-Methylsäure-hexansäure-(1), Pentan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, Propyl-bernsteinsäure**  $C_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 3.3-Dimethylsäure-hexansäure-(1) (WALTZ, *A.* 214, 59). Bei der Reduktion von Propylmaleinsäure mit Natriumamalgam (FITTIG, GLASER, *A.* 304, 188; vgl. SSEMENOW, *Jk.* 23, 439). Bei der Reduktion von Propylfumarsäure mit Natriumamalgam (F., G.; vgl. DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 491). Bei der Reduktion von  $\gamma$ -Äthyl-itaconsäure  $C_2H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit Natriumamalgam (F., G.). — Krystalle (aus Benzol oder aus Wasser). *F.*: 91° (WALTZ), 91–92° (F., G.), 91–92,5° (WALDEN, *B.* 24, 2036), 92–93° (DEMARÇAY), 95° (SALZER, *J. pr.* [2] 61, 166). 100 Tle. kaltes Chloroform lösen 2,83 Tle. Säure (HJELT, *B.* 26, 1926). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $8,9 \times 10^{-5}$  (WALDEN, *B.* 24, 2036; vgl. *Ph. Ch.* 8, 457), für die zweite Stufe  $k_2$ :  $1,2 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 233). —  $CaC_2H_{10}O_4 + 2H_2O$  (SALZER, *J. pr.* [2] 61, 166).

**Dimethylester**  $C_7H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$ . *B.* Aus der Säure mit Dimethylsulfat (LOCQUIN, *Bl.* [4] 5, 1073). —  $Kp_{15}$ : 112°;  $Kp_{11}$ : 107°.

**Diäthylester**  $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ . *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (LOCQUIN, *Bl.* [4] 5, 1073). —  $Kp_{25}$ : 132–134°.

**Diamid**  $C_7H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Dimethylester und wäbr. Ammoniak (LOCQUIN, *Bl.* [4] 5, 1073). — Nadeln (aus absolutem Alkohol, der mit einigen Tropfen Eisessig versetzt ist). *F.*: 234–235° (Quecksilberbad). Sehr wenig löslich in Alkohol.

**Dihydrazid**  $C_7H_{16}O_2N_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Dimethylester und überschüssigem Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade (LOCQUIN, *Bl.* [4] 5, 1073). — Weißes Pulver (aus absolutem Alkohol). *F.*: 176°.

**3-Brom-3-methylsäure-hexansäure-(1),  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -propyl-bernsteinsäure, Äthyl-citrabrombrenswinsäure**  $C_7H_{11}O_4Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Propylmaleinsäure wird mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade 6 Stunden erhitzt (FITTIG, GLASER, *A.* 304, 194). — *Darst.* Aus Propylmaleinsäureanhydrid und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49); das Gemisch wird mit Bromwasserstoff gesättigt (SSEMENOW, *Jk.* 31, 115; *C.* 1899 I, 1071). — Harte warzenförmige Krystalle. *F.*: 119° (F., G.), 122° bis 123° (S.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Chloroform (F., G.).

**4-Brom-3-methylsäure-hexansäure-(1), [ $\alpha$ -Brom-propyl]-bernsteinsäure, Äthyl-itabrombrenswinsäure**  $C_7H_{11}O_4Br = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus

$\gamma$ -Äthyl-itaconsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure (FITTIG, GLASER, A. 304, 193). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 145–146° unter Bromwasserstoffabspaltung. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Chloroform, Benzol und Ligroin. — Geht beim Kochen mit Wasser in  $\gamma$ -Äthyl-paraconsäure über.

**3.4-Dibrom-3-methylsäure-hexansäure-(1),  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -[ $\alpha$ -brom-propyl]-bernsteinsäure, Äthylitadibrombrenzweinsäure**  $C_7H_{10}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B.  $\gamma$ -Äthyl-itaconsäure wird mit Chloroform und der berechneten Menge Brom im geschlossenen Rohr auf 70° erhitzt (7 Stunden) und die bromierte Säure durch Benzol von unveränderter Itaconsäure getrennt (FITTIG, GLASER, A. 304, 190). — Krystallwarzen. F: 153–154°. Leicht löslich in warmem Benzol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin.

**6. 3-Methylsäure-hexansäure-(6), Pentan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl-glutarsäure**  $C_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 1 Vol.  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäuretriäthylester (aus Natriumäthylmalonsäurediäthylester und  $\beta$ -Jod-propionsäureäthylester) mit 1 Vol. konz. Salzsäure und 1 Vol. Wasser (AUWERS, TITHERLEY, A. 292, 144, 214). Durch Verseifung von  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -aceto-glutarsäurediäthylester (aus Äthylacetessigester und  $\beta$ -Jod-propionsäureester) (HELL, GLÖCKLER; vgl. AUWERS, TITHERLEY, A. 292, 144). Bei der Einw. von Acetessigester auf  $\alpha$ -Äthyl-acrylsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat bei Wasserbadtemperatur (BLAISE, LUTTEINGER, Bl. [3] 33, 769). Durch Reduktion von  $\alpha$ -Äthyliden-glutarsäure mit Natriumamalgam (FICHTER, EGGERT, B. 31, 1999). — Große Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 60,5° (A., T.). Siedet bei 250–260° (H., G.) (unter geringer Anhydridbildung) (A., T.); Kp<sub>30</sub>: 194–196° (A., T.); Kp<sub>10</sub>: 123° (B., L.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (A., T.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $5,852 \times 10^{-5}$  (PFAFF, A. 292, 144, 214), bei 24,2°:  $5,6 \times 10^{-5}$  (MELLOR, Soc. 79, 128).

**2-Brom-3-methylsäure-hexansäure-(6),  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Brom-äthyl]-glutarsäure**  $C_7H_{11}O_4Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Auflösen von  $\alpha$ -Äthyliden-glutarsäure in Eisessig-Bromwasserstoff (FICHTER, EGGERT, B. 31, 2000). Aus  $\alpha$ -Vinyl-glutarsäure und Eisessig-Bromwasserstoff (F., E.). — Halbkugelige Aggregate (aus Petroläther). F: 88–89°.

**2.3-Dibrom-3-methylsäure-hexansäure-(6),  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -[ $\alpha$ -brom-äthyl]-glutarsäure**  $C_7H_{10}O_4Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Äthyliden-glutarsäure und Brom in Schwefelkohlenstoff (FICHTER, EGGERT, B. 31, 2000). — Nadeln (aus Chloroform). F: 157–160°. — Geht beim Kochen mit Wasser in 3-Brom-hexen-(2)-säure-(6) über.

**7. 3-Äthyl-pentandisäure,  $\beta$ -Äthyl-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure, Propylidendiessigsäure,  $\beta$ -Äthyl-glutarsäure**  $C_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Beim Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Gewichtsteilen Malonsäure, Propionaldehyd und Eisessig (KOMNENOS, A. 218, 167). Durch Erhitzen von 5 g  $\beta$ -Aceto-glutarsäureanhydrid mit 30 g Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und 1 g rotem Phosphor auf 175° (EMERY, A. 295, 126). Durch Erhitzen des Dinitrils (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (BLAISE, GAULT, Bl. [4] 1, 91). — Prismen (aus Chloroform). F: 73° (E.; B., G.), 66–67° (K.). Destillierbar (K.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (K.; E.). —  $Ag_2C_7H_{10}O_4$ . Niederschlag (E.).

**Dinitril**  $C_7H_{10}N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CN)_2$ . B. Durch Erhitzen von  $\alpha,\alpha'$ -Dioximino- $\gamma$ -äthyl-pimelinsäure  $HO_2C \cdot C(N:OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(N:OH) \cdot CO_2H$  mit Wasser (BLAISE, GAULT, Bl. [4] 1, 90). Durch Einw. von Hydroxylaminhydrochlorid auf  $\alpha,\alpha'$ -Diketo- $\gamma$ -äthyl-pimelinsäure in der Hitze (B., G.). — Flüssig. Kp<sub>13</sub>: 144°.

**8. 2.2-Dimethyl-pentandisäure,  $\gamma$ -Methyl-butan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutarsäure**  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. BLAISE, C. r. 128, 676. — B. Durch Erhitzen von  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-butyrolacton mit KCN im geschlossenen Rohr auf 270° und Verseifen des Kondensationsproduktes mit wäBr. Kalilauge (BLANC, C. r. 136, 580; Bl. [3] 33, 886). Aus  $\gamma$ -Chlor-isobutyllessigsäureäthylester durch Behandlung mit KCN und darauffolgende Verseifung (MONTEMARTINI, G. 26 II, 294). — Aus  $\beta$ -Jod- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-glutarsäure durch Einw. von Zink und Schwefelsäure (BLAISE, C. r. 136, 1464; Bl. [3] 29, 1036). Aus  $\beta$ -Keto- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-glutarsäurediäthylester durch Reduktion, zuerst mit Natriumamalgam und dann mit Jodwasserstoffsäure (PERKIN, SMITH, Soc. 83, 12). — Durch Behandeln von 3.3-Dimethyl-hexanon-(2)-säure-(6) mit alkalischer Brom-

lösung, neben Bromoform oder Tetrabrommethan (TIEMANN, *B.* 28, 2176; PERKIN, *Soc.* 73, 846). Aus  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -aceto-buttersäure durch Oxydation mit Kaliumhypobromit-Lösung (WALLACH, KEMPE, *A.* 329, 97). Beim Behandeln von  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\delta$ -aceto-n-valeriansäure mit dem  $1\frac{1}{2}$ -fachen Volum Salpetersäure (D: 1,48) bei 30–70° (RUPE, LIECHTENHAN, *B.* 41, 1283). — Bei der Oxydation des Jonons durch Kaliumpermanganat (TIEMANN, *B.* 31, 862). Durch Oxydation von 1.1-Dimethyl-cyclopenten-(2) mit Salpetersäure (KISHNER, *JK.* 40, 1003; *C.* 1908 II, 1859). Entsteht neben 3.3-Dimethyl-hexanon-(2)-säure-(6) bei der Oxydation von Isocampherphoron (Syst. No. 616) mit Kaliumpermanganat (TIEMANN, *B.* 30, 257). Bei der Oxydation von  $\beta$ -Campholensäure (Syst. No. 894) mit Salpetersäure (D: 1,27), neben Isocampheronsäure u. a. Produkten (TIEMANN, *B.* 30, 260). Bei der Oxydation von  $\beta$ -Dioxydihydrocampholensäure (Syst. No. 1100) mit überschüssigem Chromsäure-Gemisch (TIEMANN, *B.* 30, 254). Aus  $\beta$ -Campholytsäure (Isolauronolsäure) (Syst. No. 894) bei der Oxydation mit Salpetersäure in der Wärme (BLANC, *Bl.* [3] 19, 284; BLAISE, *Bl.* [3] 21, 623; *T.* *B.* 33, 2942). Die Säure wird auch bei der Oxydation von  $\alpha$ -Campholytsäure mit Salpetersäure erhalten, da sich diese dabei teilweise in  $\beta$ -Campholytsäure umlagert (*T.*, *B.* 33, 2941).

Nadeln (aus konzentrierter Salzsäure) (PERKIN, *Soc.* 73, 846) oder aus Benzol-Ligroin (RUPE, LIECHTENHAN, *B.* 41, 1284). F: 90° (PERKIN, SMITH, *Soc.* 83, 14), 85° (BLANC, *C. r.* 138, 580; *Bl.* [3] 33, 886), 84° (BLAISE, *C. r.* 138, 1465; *Bl.* [3] 29, 1037), 83–84° (KISHNER, *C.* 1908 II, 1859), 82° (WALLACH, KEMPE, *A.* 329, 97). Leicht löslich in Wasser (BLANC), Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Ligroin (RUPE, LIECHTENHAN). — Wird beim Erhitzen mit Salpetersäure-Schwefelsäure zu  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure oxydiert (TIEMANN, *B.* 30, 255). Das Monoamid, das aus dem Anhydrid (Syst. No. 2475) durch Behandlung mit  $\text{NH}_3$  entsteht, wird durch  $\text{NaOBr}$  in  $\gamma$ -Amino- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-buttersäure übergeführt (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 629).  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutarsäure geht, mit Essigsäureanhydrid behandelt, in ihr Anhydrid über (PERKIN, *Soc.* 73, 847). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht neben dem Anhydrid Isocaprolacton  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$  (TIEMANN, *B.* 29, 3021).

$\text{NH}_4\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 625). —  $\text{KC}_7\text{H}_{11}\text{O}_4$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (BL.). —  $\text{CuC}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Blaugrüner Niederschlag, sehr wenig löslich in Wasser (BL.). —  $\text{CaC}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser (BL.). —  $\text{PbC}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Weiße Flocken (BL.).

**Dimethylester**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 626). — Flüssig. Kp: 215° bis 216°.

**Monoäthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Anhydrid der Säure (Syst. No. 2475) und Natriumäthylat (BL., *Bl.* [3] 21, 719). — Öl. —  $\text{NaC}_9\text{H}_{13}\text{O}_4$ . Prismen (aus Alkohol).

**Diäthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus der Säure mit absolutem Alkohol und Chlorwasserstoff (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 626). — Kp: 235° bis 236°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol 2.2-Dimethylpentandiol-(1.5) und  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\delta$ -n-valerolacton  $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$  (BLANC, *C. r.*

138, 580; *Bl.* [3] 33, 888; vgl. BOUEVAULT, BL., *C. r.* 137, 329; *Bl.* [3] 31, 1203).

**Diamylester**  $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4 = \text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ . Siedet bei 287° bis 291° unter geringer Zersetzung (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 626).

**Dichlorid**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{ClOC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$ . *B.* Aus der Säure mit Phosphorpentachlorid (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 627). — Kp<sub>35</sub>: 135–137°.

**Diamid**  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Aus dem Dichlorid der Säure mit wäbr. Ammoniak (BLAISE, *Bl.* [3] 21, 628). — F: 169–172°. Leicht löslich in Wasser.

**Diäthylester der 3-Chlor-2.2-dimethyl-pentandisäure,  $\beta$ -Chlor- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-glutarsäurediäthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-glutarsäure durch Phosphorpentachlorid und Zersetzung des Produktes mit Alkohol (PERKIN, SMITH, *Soc.* 83, 17). — Öl.

**Diäthylester der 4-Brom-2.2-dimethyl-pentandisäure,  $\alpha'$ -Brom- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-glutarsäurediäthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Man behandelt  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutarsäureanhydrid (Syst. Nr. 2475) mit  $\text{PCl}_5$  und Brom und

trägt das Reaktionsprodukt in Alkohol ein (PERKIN, *Soc.* 81, 252). — Farbloses Öl.  $Kp_{760}$ : 165–170°.

**3.4-Dibrom-2.2-dimethyl-pentandisäure,  $\beta,\alpha'$ -Dibrom- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-glutarsäure**  $C_7H_{10}O_4Br_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ .

a) Niedrigschmelzende Form, „cis- $\beta,\alpha'$ -Dibrom- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-glutarsäure“  $C_7H_{10}O_4Br_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus cis- $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutaconsäure und Brom (PERKIN, SMITH, *Soc.* 83, 16). — Krystalle (aus Ameisensäure). F: 149–151°. Schwer löslich in Wasser. — Wird durch siedendes Wasser unter Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzt.

b) Hochschmelzende Form, „trans- $\beta,\alpha'$ -Dibrom- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-glutarsäure“  $C_7H_{10}O_4Br_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus trans- $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutaconsäure und Brom (PERKIN, *Soc.* 81, 254; P., SMITH, *Soc.* 83, 18). — Nadeln (aus Eisessig oder Ameisensäure). F: ca. 215–217° (heftige Zers.) (P., S.), 217–219° (P.). Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Chloroform, leicht löslich in Methylalkohol (P.). — Gibt beim Kochen mit Wasser das Lacton der  $\beta$ -Brom- $\alpha'$ -oxy- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-glutarsäure (P.).

**3-Jod-2.2-dimethyl-pentandisäure,  $\beta$ -Jod- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-glutarsäure**  $C_7H_{11}O_4I = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHI \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch 1-stündiges Erhitzen von trans-2.2-Dimethyl-glutaconsäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf dem Wasserbade (BLAISE, *C. r.* 136, 1463; *Bl.* [3] 29, 1034). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 168° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Petroläther, ziemlich löslich in Äther. — Liefert bei der Einw. von Zink und Schwefelsäure  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutarsäure (B., *C. r.* 136, 1464; *Bl.* [3] 29, 1036). Beim Kochen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes entsteht ein Gemisch von Isocapro lacton und Brenzterebinsäure (BLAISE, COURTOT, *C. r.* 139, 292; *Bl.* [3] 35, 153).

**9. 2-Methyl-2-methylsäure-pentansäure-(1), Pentan- $\beta,\beta$ -dicarbonsäure, Methylpropylmalonsäure**  $C_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Propylmalonsäurediäthylester mit Natriumäthylat und Methyljodid (STIASSNY, *M.* 12, 593). — Krystalle (aus Benzol). F: 106–107°. Leicht löslich in Wasser, Äther und Chloroform. —  $CaC_7H_{10}O_4$ . In heißem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem.

**Dimethylester**  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen der Säure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (H. MEYER, *M.* 27, 1092). — Flüssig.  $Kp$ : 206–209° (korr.). — Gibt mit Ammoniak das Diamid.

**Diäthylester**  $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe oben bei der Säure. — Flüssig.  $Kp$ : 220–223° (STIASSNY, *M.* 12, 593).

**Diamid**  $C_7H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus dem Dimethylester und wäßr. Ammoniak (H. MEYER, *M.* 27, 1092). — Krystalle (aus Wasser). F: 182°.

**Äthylester-nitril, Methylpropylcyanessigsäureäthylester**  $C_9H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)$ . B. Bei Einw. von Propyljodid auf eine alkoholische Lösung von Natrium- $\alpha$ -cyan-propionsäureäthylester (GRANGER, *B.* 30, 1055). — Öl von thymianähnlichem Geruch.  $Kp$ : 216–222°.

**Diäthylester der 2-Dichlormethyl-2-methylsäure-pentansäure-(1), Dichlor-methyl-propyl-malonsäurediäthylester**  $C_{11}H_{18}O_3Cl_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CHCl_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen von Natriumpropylmalonsäurediäthylester und Chloroform auf 130° unter Druck, neben Chlormethylen-bis-propylmalonsäurediäthylester (KÖTZ, ZÖRNIG, *J. pr.* [2] 74, 446). — Farbloses Öl.  $Kp_{16}$ : 156–158°.

**Äthylester des 5-Brom-2-methyl-2-methylsäure-pentannitrils-(1), Methyl-[ $\gamma$ -brompropyl]-malonsäure-äthylester-nitril, Methyl-[ $\gamma$ -brom-propyl]-cyanessigsäureäthylester**  $C_9H_{14}O_3NBr = CH_3 \cdot Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei allmählichem Eintragen des Gemisches einer Lösung von 22 g Natrium in 240 ccm absolutem Alkohol und 124 g  $\alpha$ -Cyan-propionsäureäthylester in 197 g 1.3-Dibrom-propan (ZELINSKY, GENEROSOW, *B.* 29, 729). — Öl.  $Kp_{13}$ : 160–163°.

**10. 2.3-Dimethyl-pentandisäure,  $\beta$ -Methyl-butan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-glutarsäure**  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) Flüssige Form, „trans- $\alpha,\beta$ -Dimethyl-glutarsäure“  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure beim Erhitzen mit konz. Salzsäure, neben  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-glutarimid (Syst. No. 3201) (THORPE, YOUNG, *Soc.* 83,

357). Beim Kochen von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ , $\beta$ -dimethyl-glutarsäure mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (MONTEMARTINI, *G.* 26 II, 280; *B.* 29, 2060). Beim Destillieren der Säure, die durch Einw. von  $\gamma$ -Chlor-buttersäureäthylester auf Natriummethylmalonester und darauffolgende Verseifung erhalten wird, im Vakuum, neben  $\alpha$ -Methyl-adipinsäure (M.). Nach BLAISE (*C. r.* 130, 1716) ist die Säure von MONTEMARTINI keine reine Verbindung. — Gibt bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch Bernsteinsäure (M., *G.* 26 II, 273). —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Krystallinischer Niederschlag (M.).

b) Feste Form, „cis- $\alpha$ , $\beta$ -Dimethyl-glutarsäure“  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus  $\alpha$ , $\beta$ -Dimethyl-glutarimid (Syst. No. 3201) bei Hydrolyse mit 30%iger Schwefelsäure (TH., *Y., Soc.* 83, 357). Durch Einw. von KCN auf Methylpentanolid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2$  bei 270–280° und Verseifen der gebildeten Nitrilsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot$

$\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , neben einer zweiten, flüssigen, bei der Einw. von Acetylchlorid kein Anhydrid bildenden Dimethyl-glutarsäure (BLAISE, *Bl.* [3] 29, 335). Durch Erhitzen der  $\alpha$ , $\beta$ -Dimethyl- $\alpha'$ -carboxy-glutarsäure auf 145°; zur Reinigung wird die Säure in den Äthylester (Kp<sub>24</sub>: 138°) verwandelt und dieser wieder verseift (*B., C. r.* 136, 243). — Nadeln (aus konz. Salzsäure). *F.*: 87° (TH., *Y.*), 84–85° (*B., Bl.* [3] 29, 333). Leicht löslich in Wasser und den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther (*B., Bl.* [3] 29, 333). — Geht bei der Einw. von Acetylchlorid bereits in der Kälte in das Anhydrid (Syst. No. 2475) über (*B., C. r.* 136, 243). —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Weiß, amorph (TH., *Y., Soc.* 83, 357). — Calciumsalz. Krystalle, schwer löslich in Wasser (*B., Bl.* [3] 29, 333).

Diäthylester der 4-Brom-2,3-dimethyl-pentandisäure,  $\alpha'$ -Brom- $\alpha$ , $\beta$ -dimethyl-glutarsäurediäthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Erhitzen von 33 g  $\alpha$ , $\beta$ -Dimethyl-glutarsäureanhydrid (Syst. No. 2475) mit 100 g  $\text{PCl}_5$  und 40 g Brom und Eingießen des Reaktionsproduktes in absoluten Alkohol (DARBI-SHIRE, THORPE, *Soc.* 87, 1720). — Öl. Kp<sub>25</sub>: 160–163°.

11. 3-Methyl-2-methylsäure-pentansäure-(1),  $\beta$ -Methyl-butan- $\alpha$ , $\alpha$ -dicarbonsäure, sek.-Butyl-malonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Aus sek.-Butyljodid und Malonsäurediäthylester durch Kochen mit Natriumäthylatlösung bis zur neutralen Reaktion und Verseifen des gebildeten Esters mit konz. wäbr. Kalilauge (F. EHRLICH, *B.* 41, 1455; *C.* 1908 II, 299; vgl.: VAN ROMBURGH, *R.* 6, 152; KULISCH, *M.* 14, 560; NEUBERG, REWALD, *C.* 1908 I, 1925). — Tafelförmige Krystalle (aus Chloroform). *F.*: 76° (v. R.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und in kochendem Benzol (v. R.). — Gibt beim Erhitzen  $\beta$ -Methyl-n-valeriansäure (K.). Liefert mit Brom in Ätherlösung Brom-sek.-butyl-malonsäure  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CBr}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (E.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Niederschlag (Ro.).

Diäthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Aus Natrium-malonsäurediäthylester und sek.-Butyljodid (VAN ROMBURGH, *R.* 6, 152). — Flüssig. Kp<sub>774</sub>: 233–234° (korr.) (v. R.); Kp: 224–225° (KULISCH, *M.* 14, 562). *D*<sub>15</sub>: 0,988 (Ro.).

2-Brom-3-methyl-2-methylsäure-pentansäure-(1),  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl-butan- $\alpha$ , $\alpha$ -dicarbonsäure, Brom-sek.-butyl-malonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CBr}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Aus sek.-Butyl-malonsäure mit Brom in ätherischer Lösung (F. EHRLICH, *B.* 41, 1456; *C.* 1908 II, 299). — Krystalle (aus Benzol) (E.). *F.*: 114–115° (Zers.) (E.), 116,5° (BRASCH, FRIEDMANN, *B. Ph. P.* 11, 378). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Petroläther (E.). — Liefert bei der Destillation im Vakuum unter Abspaltung von Kohlendioxyd  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl-n-valeriansäure (E.).

12. 2-Methyl-3-methylsäure-pentansäure-(1), Pentan- $\beta$ , $\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyl-bernsteinsäure, symm. Methyl-äthyl-bernsteinsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

a) Hochschmelzende Form, fumaroide  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyl-bernsteinsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Verseifen des aus Citraconsäurediäthylester, Äthyljodid und Zink erhaltenen Produktes vom Siedepunkt 235–237° (MICHAEL, *B.* 29, 1791). — Ein Gemisch von fumaroider und maleinoider Methyläthylbernsteinsäure bildet sich nach folgenden Verfahren: Beim Erwärmen von Methyläthylmaleinsäureanhydrid mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure (KÜSTER, *H.* 55, 511), mit Zinkstaub und Essigsäure (K., HAAS, *A.* 345, 57) oder mit Aluminiumamalgal in schwefelsaurer Lösung (K., H., *A.* 345, 58). Beim Verseifen von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester mit konzentrierter Salzsäure (ZELINSKY, BYTSCHOEHN, *JK.* 21, 385; *J.* 1890, 1622). Beim Verseifen von  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester mit konz.

**Salzsäure** (Z., B.). Aus rohem Pentan- $\beta,\beta,\gamma$ -tricarbonsäuretriäthylester durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure (BISCHOFF, MINTZ, B. 23, 647; vgl. BISCHOFF, WALDEN, B. 22, 1817). Aus Pentan- $\beta,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure-triäthylester durch Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure (BISCHOFF, MINTZ, B. 23, 648; B., B. 24, 1067). Beim Kochen von  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -äthyl-butyrolacton- $\gamma$ -carbonsäure mit 5%iger wäbr. Natronlauge (FICHTER, A. 361, 387). Beim Kochen des Dioxymethylchinons  $OC \begin{smallmatrix} C(CH_3):C(OH) \\ C(OH):C(CH_3) \end{smallmatrix} CO$  mit wäbr.

Natronlauge (FICHTER, A. 361, 385).

Um ein Gemisch von fumaroider und maleinoider Methyläthylbernsteinsäure zu zerlegen, krystallisiert man zunächst aus heißem Wasser um; es scheidet sich beim Erkalten der größte Teil der fumaroiden Säure in Nadeln aus. Die in der Mutterlauge verbliebenen Säuren kann man in Form ihrer neutralen Calciumsalze trennen, von denen das Salz der fumaroiden Säure in heißem Wasser schwer, in kaltem Wasser leicht löslich ist, während das Salz der maleinoiden Säure in heißem und in kaltem Wasser schwer löslich ist. Man verwandelt daher das Gemisch der Säuren in der Hitze in die Calciumsalze, läßt abkühlen, filtriert und regeneriert einerseits aus dem auskrystallisierten, andererseits aus dem in Lösung gebliebenen Salz die Säure (AUWERS, FRITZWEILER, A. 298, 154).

Fumaroid Methyläthylbernsteinsäure krystallisiert aus Wasser in langen flachen Nadeln. Sie schmilzt bei mäßig schnellem Erhitzen bei 180°; je nach der Schnelligkeit des Erhitzens kann indessen der Schmelzpunkt zwischen 177° und 182° beobachtet werden (A., F., A. 298, 157). 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 3 Tle. Säure (A., F.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Chloroform, sehr wenig in Benzol, fast unlöslich in Ligroin (A., F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,10 \times 10^{-4}$  (BETHMANN, Ph. Ch. 5, 404),  $2,13 \times 10^{-4}$  (WALDEN, A. 298, 148). — Spaltet bei etwa 190° Wasser ab. Gibt bei längerem Erhitzen auf 210–220° ein Produkt, das mit Wasser reichlich maleinoide Säure liefert (A., F., A. 298, 162). Wird durch Acetylchlorid nicht in die stereoisomere Säure umgelagert, geht bei längerem Erhitzen mit 18%iger Salzsäure auf ca. 220° zu ca. 10% in die maleinoide Form über (A., F.).

$CaC_7H_{10}O_4$ . Derbe Blättchen (aus heißer Lösung). Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser (A., F., A. 298, 159). —  $CaC_7H_{10}O_4 + 5H_2O$ . Krystalle (ZELINSKY, BYTSCHICHIN, Ж. 21, 385). —  $BaC_7H_{10}O_4 + 2H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser (Z., B.).

b) **Niedrigschmelzende Form, maleinoide  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyl-bernsteinsäure**  $C_7H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. S. o. bei der fumaroiden Säure. — Haarfeine, sternförmig geordnete Nadelchen (aus Wasser). F: 101–102° (AUWERS, FRITZWEILER, A. 298, 159). 100 Tle. Wasser lösen bei 13° 16,1 Tle. Säure (A., F.). Leicht löslich in allen organischen Mitteln außer Ligroin (A., F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,12 \times 10^{-4}$  (WALDEN, A. 298, 148),  $2,01 \times 10^{-4}$  (WALDEN, Ph. Ch. 8, 463),  $1,98 \times 10^{-4}$  (BETHMANN, Ph. Ch. 5, 404). — Spaltet bei ca. 160° Wasser ab (A., F.). Lagert sich, mit 18%iger Salzsäure auf ca. 220° erhitzt, reichlich in die fumaroiden Säure um (A., F.).

$CaC_7H_{10}O_4 + H_2O$ . In der Hitze etwas schwerer in Wasser löslich als in der Kälte (A., F.). —  $BaC_7H_{10}O_4 + 5H_2O$  (ZELINSKY, BYTSCHICHIN, Ж. 21, 385).

**13. 2-Methyl-3-methylsäure-pentansäure-(5),  $\gamma$ -Methyl-butan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, Isopropylbernsteinsäure**  $C_7H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) **Aktive Isopropylbernsteinsäure**  $C_7H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -isopropyl-glutarsäurelacton (aus Eucalyptus-Phellandren) mit Bleisuperoxyd in essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung (SEMMLER, B. 36, 1751). — F: 116°. — Das Anhydrid (vgl. Syst. No. 2475) ist linksdrehend.

b) **Inaktive Isopropylbernsteinsäure**  $C_7H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Reduktion von Isopropylfumar säure  $(CH_3)_2CH \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$  mit Natriumamalgam (FITTIG, KRAFFT, A. 304, 207; vgl. DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 492; WALDEN, B. 24, 2037). Bei der Reduktion von  $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-itaconsäure (Teraconsäure)  $(CH_3)_2C : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit Natriumamalgam (Fr., Kr., A. 304, 206). Durch Reduktion von Isopropylmaleinsäure  $(CH_3)_2CH \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$  mit Natriumamalgam (Fr., Kr., A. 304, 207).

Beim Erhitzen von Terebinsäure  $(CH_3)_2C : CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170° (?) (MIELCKE, A. 180, 70).

Aus Amylenbromid, das aus käuflichem Amylen vom Siedepunkt 29–35° dargestellt ist, durch Behandlung mit Kaliumcyanid und Verseifung des Reaktionsproduktes (in sehr geringer Menge) (AUWERS, F. MAYER, A. 298, 150, 177). Aus Isocapro lacton  $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO$  durch Erhitzen mit Kaliumcyanid und

Verseifen des entstehenden Nitrils (BLAISE, *C. r.* 124, 90). Beim Erhitzen von 4-Methyl-2,3-dimethylsäure-pentansäure-(1)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (ROSER, A. 220, 275; SCHLEICHER, A. 267, 123). Beim Erhitzen von 2-Methyl-3,3-dimethylsäure-pentansäure-(5)  $(\text{CH}_3)_3\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (WALTZ, A. 214, 60; HJELT, B. 16, 2622). Beim Zerlegen von  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha$ -acet-bernsteinsäurediäthylester  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  durch Kalilauge (ROSER, A. 220, 272). Aus 1- $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -isopropyl-capronsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$  durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (TUTIN, *Soc.* 91, 274). Beim Schmelzen von d-Camphersäure mit Ätzkali oder Ätznatron, neben anderen Verbindungen (HLASIWETZ, GRABOWSKI, A. 145, 207; MAHLA, TIEMANN, B. 28, 2152; CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* 73, 22). Bei der Oxydation von Carvotanacetone (SEMMLER, B. 33, 2456). — *Darst.* Je 15–20 g Camphersäure werden mit der dreifachen Menge Ätzkali geschmolzen, bis der anfänglich kleblasige, graue Schaum sich zu bräunen beginnt und großblasig wird. Man übersättigt die Schmelze mit Schwefelsäure, läßt längere Zeit stehen, filtriert vom Harze ab und schüttelt mit Äther aus. Den nach Abdestillieren des Äthers verbleibenden Rückstand kocht man anhaltend mit Wasser, um flüchtige Fettsäuren zu entfernen. Dann neutralisiert man mit Ammoniak, gibt Calciumchlorid hinzu und kocht auf, wodurch das Calciumsalz körnig krystallinisch ausfällt. Man zersetzt es mit Schwefelsäure und äthert die Säure aus (KACHLER, A. 169, 168).

Triklin pinakoidale (v. ZEPHAROWICH; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 495; WICK, B. 16, 2622) Krystalle. F: 120° (TUTIN, *Soc.* 91, 274), 118° (MAHLA, TIEMANN, B. 28, 2152), 116–117° (BENTLEY, PERKIN, THORPE, *Soc.* 69, 274), 116° (AUWERS, F. MAYER, A. 298, 178), 115° bis 116° (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* 73, 23), 112° (SEMMLER, B. 33, 2457). Kp.: 212° (SEMMLER). Leicht löslich in Alkohol, Äther (KACHLER, A. 169, 170), Chloroform, Benzol und lauwarmem Wasser (MAHLA, TIEMANN, B. 28, 2152). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $7.5 \times 10^{-5}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 457). — Geht beim Schmelzen langsam in das Anhydrid (Syst. No. 2475) über (C. P.). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Terebinsäure (LAWRENCE, *Soc.* 75, 527). Gibt bei energischer Oxydation mit Salpetersäure

Valerolactondicarbonsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})$   
 $\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2$  (BREDT, KERSHAW, B. 32, 3662).

—  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Hygroskopische Blätter (KACHLER, A. 169, 170). —  $\text{Na}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$  (bei 130°) (K., A. 169, 170). —  $\text{CuC}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$  (bei 160°). Grüner Niederschlag (K., A. 169, 171). —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Niederschlag, löslich in viel Wasser (K., A. 169, 172). —  $\text{MgC}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$  (bei 180°). Weißes Pulver (K., A. 169, 171). —  $\text{CaC}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$  (bei 130°). Krystallpulver (KACHLER, A. 169, 171). 100 Tle. der wäBr. Lösung enthalten bei 9° 0,465 Tle. und bei Siedehitze 0,245 Tle. Salz (BAUER, SCHULER, J. 1878, 734); 100 Tle. Wasser lösen bei 13° 0,295 Tle. Salz (ROSER, A. 220, 276). —  $\text{SrC}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kochendem (SCHLEICHER, A. 267, 125). —  $\text{BaC}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$  (bei 200°). Sehr leicht löslich in Wasser (K., A. 169, 171).

Diäthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (KACHLER, A. 169, 172). — Kp: 236–240°.

Dichlorid  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{COCl})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCl}$ . B. Aus dem Anhydrid der Säure (Syst. No. 2475) mit  $\text{PCl}_5$  (K., A. 169, 173). — Siedet nicht unzersetzt bei 210°.

3-Brom-2-methyl-3-methylsäure-pentansäure-(6),  $\beta$ -Brom- $\gamma$ -methyl-butan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -isopropyl-bernsteinsäure  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CBr}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Isopropylmaleinsäureanhydrid und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49); das Gemisch wird mit Bromwasserstoff gesättigt (SSEMENOW, *JK.* 31, 115; C. 1899 I, 1071). — F: 152° (Zers.). — Zersetzt sich mit Wasser von 60–70° zu einer furchtbar riechenden, flüchtigen Säure. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht  $\alpha$ -Isopropyl-acrylsäure.

o) *Isopropylbernsteinsäure von unbekanntem optischem Verhalten*  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Eintragen von 105 g Kaliumpermanganat in 5°/iger Lösung in die siedende Lösung von 10 g Tetrahydrocarvon in 50 Tln. Sodalösung (BAEYER, ÖHLER, B. 29, 36). Bei der Oxydation der (aus Tetrahydrocarvon erhältlichen) 3-Methoxyheptanon-(6)-säure-(1) mit Permanganat (B., Ö.). — Prismen. F: 114–115°.

14. 2,4-Dimethyl-pentandisäure, Pentan- $\beta,\delta$ -dicarbonsäure, *symm. oder  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-glutarsäure*  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

a) Hochschmelzende Form, fumaroide  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-glutarsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Ein Gemisch von fumaroide und maleinoide  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-glutarsäure entsteht bei den nachfolgenden Reaktionen: Bei 5 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen von 2,4-Dimethyl-pentanol-(3)-disäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 130° bis 135° (REFORMATSKI, B. 28, 3264). Durch Einw. von Methylenjodid auf Natrium- $\alpha$ -cyan-

propionsäureäthylester und Verseifung des Kondensationsproduktes mit Salzsäure (ZELINSKY, B. 22, 2823). Beim Verseifen des  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäureesters erst mit methylalkoholischem Kali, dann mit konz. Salzsäure entsteht das Imid der maleinoiden Säure (Syst. No. 3201) neben der freien fumaroiden Säure; das Gemisch wird durch Soda getrennt (HOWLES, THORPE, UDALL, NEALE, Soc. 77, 949). Man kondensiert Natriummalonensäureester mit  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester, kocht den entstandenen Tricarbonsäureester mit Methyljodid und Natriumäthylatlösung, verseift nun durch alkoholisches Kali und erhitzt die durch Salzsäure in Freiheit gesetzten Säuren auf 200° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung (BISCHOFF, JAUNSNICKER, B. 23, 3402). Beim Kochen des Pentan- $\beta, \beta, \delta$ -tricarbonsäure-triäthylesters  $CH_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (dargestellt aus  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester und Natriummethylmalonsäureester) mit verdünnter Schwefelsäure (BISCHOFF, MINTZ, B. 23, 649; 24, 1046; AUWERS, JACKSON, B. 23, 1611; A. KÖBNER, B. 24, 1930; A. THORPE, A. 285, 310). Durch Behandeln von Methacrylsäureester mit Methylmalonsäureester und Natriumäthylat und Verseifung des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure (AUWERS, KÖBNER, B. 24, 1936). Man kondensiert  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester mit Natrium- $\alpha$ -cyan-propionsäureester in Alkohol, verseift das Reaktionsprodukt durch alkoholische Kalilauge und erhitzt die durch Salzsäure in Freiheit gesetzten Säuren auf 200° bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung (BONE, PERKIN, Soc. 67, 423, 428; 69, 268; vgl. AUWERS, OSWALD, A. 285, 298). Beim Erhitzen von Pentan- $\beta, \beta, \delta, \delta$ -tetracarbonsäure (DRESSSEL, A. 256, 183; BISCHOFF, B. 23, 1465) oder beim Kochen ihres Tetraäthylesters mit 50%iger Schwefelsäure (DRESSSEL, A. 256, 184).

Zur Zerlegung eines Gemisches von fumaroiden und maleinoiden  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-glutarsäure behandelt man es mit Acetylchlorid; hierbei geht die maleinoide Säure in das Anhydrid (Syst. No. 2475) über, das mit Wasser die maleinoide Säure zurückliefert, während die fumaroide Säure unverändert bleibt (A., TH., A. 285, 311, 315, 332). — Das Gemisch der beiden Stereoisomeren läßt sich ferner trennen, indem man die Ammoniumsalze 4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 160° erhitzt; dabei geht die maleinoide Säure in das Imid (Syst. No. 3201) über, während das Ammoniumsalz der fumaroiden Säure unverändert bleibt; das Imid kann dann dem Erhitzungsprodukt durch Äther in Gegenwart von Wasser entzogen werden, während das Ammoniumsalz in Wasser gelöst bleibt (THORPE, YOUNG, Soc. 83, 354, 358). — Trennung der fumaroiden Säure von der maleinoiden durch Überführung der ersteren in das schwer lösliche saure Calciumsalz: AUWERS, THORPE, A. 285, 335.

Die fumaroide  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-glutarsäure krystallisiert aus Wasser in monoklinen Prismen (v. KRAATZ-KOSCHLAU, A. 285, 323). F: 140–141° (AUWERS, THORPE, A. 285, 323). Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen (A., TH.). 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 4,4 Tle. und bei 25° 5,6 Tle. (A., TH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Essigester, weniger in Chloroform, schwer in kaltem Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (A., TH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $5,8 \times 10^{-5}$  (SCHISCHKOWSKI, Ph. Ch. 22, 180),  $5,9 \times 10^{-5}$  (PAUL, A. 285, 324), für die zweite Stufe  $k_2$ :  $1,5 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, Ph. Ch. 25, 237).

Gibt bei längerem Kochen das Anhydrid (Syst. No. 2475) der maleinoiden Form (AUWERS, THORPE, A. 285, 325). Geht beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° teilweise in die maleinoide Form über (A., TH.). Bleibt beim Digerieren mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade unverändert (A., TH., A. 285, 326). Wird, in Soda gelöst, von Essigsäureanhydrid nicht verändert (A., B. 31, 2113). — Das Gemisch der fumaroiden mit der maleinoiden Säure (F: 102°) gibt beim Erwärmen mit Brom und rotem Phosphor je nach den Versuchsbedingungen  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl-glutarsäureanhydrid oder dessen Säure nebst zwei stereoisomeren bromierten Lactonsäuren  $CBBr(CH_3) \cdot CO \text{ — } O$  (F: 112° und 197°) (Syst. No. 2619) (A., JACKSON, B. 23, 1614; A. KAUFFMANN, B. 25, 3232); mit der reinen fumaroiden Säure wurde bisher nur die Bromierung zu  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl-glutarsäureanhydrid durchgeführt (A., A. 292, 231). — Die aus dem Silbersalz der fumaroiden  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylglutarsäure mit Methylenjodid bzw. Äthylbromid dargestellten Ester zerfallen bei der Destillation im Vakuum in symm.-Dimethyl-glutarsäureanhydrid und Formaldehyd bzw. Äthylenoxyd (A., A. 292, 203).

$Ag_2C_7H_{10}O_4$  (A., TH., A. 285, 312). —  $Ca(C_7H_{11}O_4)_2$ . Flockiger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (A., TH., A. 285, 335).

b) Niedrigschmelzende Form, maleinoide  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-glutarsäure  $C_7H_{10}O_4$  =  $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. S. o. bei der fumaroiden  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-glutarsäure. — Triklin pinakoidale (v. KRAATZ-KOSCHLAU, A. 285, 328) Krystalle (aus Wasser). F: 127–128° (AUWERS, THORPE, A. 285, 328), 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 4,1 Tle., bei 25° 4,9 Tle. (A., TH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $5,2 \times 10^{-5}$  (SCHISCHKOWSKI, Z. 28, 673; Ph. Ch. 22, 180; vgl. WALDEN,

*Ph. Ch.* 8, 487), für die zweite Stufe  $k_2$ :  $1,6 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 237). — Geht bei der Destillation teilweise in die fumaroide Form über (A., TH., A. 285, 329). Verwandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° teilweise in die fumaroide Form (A., TH.). Wird von Acetylchlorid schon in der Kälte in das Anhydrid (Syst. No. 2475) verwandelt (A., TH.). Wird, in Soda gelöst, von Essigsäureanhydrid rasch in ihr Anhydrid verwandelt (A., B. 31, 2113). Über die Bromierung vgl.: AUWERS, KAUFFMANN, B. 25, 3237; A., A. 292, 231.

c) Derivate einer *α,α'*-Dimethyl-glutarsäure, dessen konfigurative Zugehörigkeit unbekannt ist.

**2.4-Dibrom-2.4-dimethyl-pentandisäure, *α,α'*-Dibrom-*α,α'*-dimethyl-glutarsäure**  $C_7H_{10}O_4Br_2 = HO_2C \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Man erwärmt 1 Tl. eines Gemisches von fumaroide und maleinoider *α,α'*-Dimethyl-glutarsäure (F: 102°) 10 Stunden lang mit 7–9 Tln. Brom und getrocknetem rotem Phosphor (2 At.-Gew. auf 3 Mol.-Gew. Säure), wobei ein Gemisch von *α,α'*-Dibrom-*α,α'*-dimethyl-glutarsäure und zwei stereoisomeren

bromierten Lactonsäuren  $\begin{array}{c} CBr(CH_3) \cdot CO \text{---} O \\ | \\ CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \end{array}$  (F: 112° und 197°) (Syst. No. 2619) entsteht;

man verdunstet das überschüssige Brom, läßt den öligen Rückstand stehen bis er erstarrt, kocht die erhaltene Krystallmasse wiederholt mit Benzol aus, welches hauptsächlich die niedrigschmelzende bromierte Lactonsäure (F: 112°) aufnimmt, entzieht dem Rückstand durch kalten Äther alle Dibromdimethylglutarsäure, verdunstet die ätherische Lösung zur Trockne, behandelt den Rückstand mit wenig Äther, wobei etwas vorher mit in Lösung gegangene hochschmelzende bromierte Lactonsäure (F: 197°) ungelöst zurückbleibt und kristallisiert die durch den Äther ausgezogene Dibromdimethylglutarsäure aus viel siedendem Benzol um (AUWERS, KAUFFMANN, B. 25, 3233). — Prismen (aus Benzol); F: 150° (Zers.); leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin (A., KA.). — Liefert mit Wasser in der Kälte die beiden stereoisomeren bromierten Lactonsäuren (F: 112° und 197°) (s. o.); in der Hitze entsteht nur das bei 197° schmelzende Isomere (A., KA.). Bei anhaltendem Kochen mit Wasser entstehen zwei stereoisomere Lactonsäuren  $C(OH)(CH_3) \cdot CO \text{---} O$

$\begin{array}{c} CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \end{array}$  [F: wasserfrei 107° und F: 189–190° (Syst. No. 2624) (A., KA.); vgl. FITTIG, KRAUS, A. 353, 3]. Bei der Einw. kalter Natronlauge wird nur die niedrigschmelzende Lactonsäure (F: 107°) gebildet (A., KA.).

**15. 4-Methyl-2-methylsäure-pentansäure-(1), *γ*-Methyl-butan-*α,α*-dicarbonsäure, Isobutylmalonsäure**  $C_7H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Isobutyljodid (GUTHRIE, A. 209, 236; KÖNIG, M. 15, 19) oder Isobutylbromid (E. FISCHER, SCHMITZ, B. 39, 351); man gießt 100 g Ester bei Zimmertemperatur auf eine Lösung von 208 g Kali in 167 g Wasser, versetzt mit 170 g Wasser und unter starker Kühlung mit der berechneten Menge konz. gekühlter Salzsäure und schüttelt mit viel Äther aus (E. F., SCH.). — Krystalle (aus Benzol). F: 108° (korr.) (E. F., SCH.). In Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich (G.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $9,0 \times 10^{-4}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 450). — Liefert beim Erhitzen Isobutyllessigsäure (K.). Gibt mit Brom Brom-isobutyl-malonsäure (E. F., SCH.). — Silbersalz. Wasserfreier unlöslicher Niederschlag (HJELT, J. 1882, 875). — Calciumsalz. Wasserfreier unlöslicher Niederschlag (H.).

**Diäthylester**  $C_{11}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *Darst.* Man löst 14,5 g Natrium in 145 g absolutem Alkohol, gibt 100 g Malonester und 90 g Isobutylbromid hinzu und kocht 4–5 Stunden bis zur neutralen Reaktion (E. FISCHER, SCHMITZ, B. 39, 351). — Kp: 225° (G.); Kp<sub>2</sub>: 133–134° (korr.); Kp<sub>12</sub>: 112–114° (E. F., SCH.); Kp<sub>14</sub>: 118–120° (NEF, A. 318, 155). D<sub>17</sub>: 0,983 (G.).

**Äthylester-nitril, Isobutylcyanessigsäureäthylester**  $C_9H_{16}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natriumcyanessigester mit Isobutyljodid (HENRY, J. 1889, 638). — Kp: 220–240°.

**Amid-nitril, Isobutylcyanessigsäureamid**  $C_7H_{12}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Isobutylcyanessigsäureäthylester und Ammoniak (HENRY, J. 1889, 639). Bei der Kondensation von 19 g Isobutyraldehyd, 45 ccm Cyanessigester und 60 ccm wäßr. Ammoniak (D: 0,90), neben Isopropyl-dicyan-glutaconimid  $(CH_3)_2CH \cdot C \begin{array}{l} \diagup C(CN) \\ \diagdown C(CN) \end{array} = C(OH) > N$  (Syst. No. 3364) (GUARESCHI, C. 1903 II, 192). — Platten (aus warmem Wasser). F: 104° bis 104,5° (G.). Kp<sub>745</sub>: 275–280° (G.); Kp: 275° (H.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (G.).

**Dinitril, Isobutylmalonitril**  $C_7H_{10}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CN)_2$ . *B.* Aus dem Diamid der Säure mit  $P_2O_5$  (HENRY, *J.* 1889, 640). — Flüssig.  $K_p$ : 222°;  $D_{20}^{25}$ : 0,9116.

**Chlor-isobutylmalonsäurediäthylester**  $C_{11}H_{18}O_4Cl = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Einw. von Chlor auf Isobutylmalonsäureester (GUTHZEIT, *A.* 209, 237). —  $K_p$ : 245–247°;  $D_{20}^{18}$ : 1,091. — Wird von Alkalien in Isobutyltartronsäure  $C_4H_6 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$  übergeführt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur sehr langsam zersetzt.

**Brom-isobutylmalonsäure**  $C_7H_{12}O_4Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$ . *B.* Aus Isobutylmalonsäure durch Bromierung (E. FISCHER, SCHMITZ, *B.* 39, 352). — Krystalle (aus Benzol).  $F$ : 139–141° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen  $\alpha$ -Brom-isocaproensäure.

16. **3,3-Dimethyl-pentandisäure,  $\beta,\beta$ -Dimethyl-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\beta,\beta$ -Dimethyl-glutarsäure**  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von Schwefelsäure auf  $\beta,\beta$ -Dimethyl-propan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäuretetraäthylester  $(C_2H_5 \cdot O_2C) \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (LAWRENCE, *C.* 1899 I, 921).  $\beta$ -Chlor-isovaleriansäureester wird mit Natriummalonsäureester umgesetzt, das Reaktionsprodukt verseift und destilliert (MONTMARTINI, *G.* 28 II, 307). Beim Erhitzen von  $\beta,\beta$ -Dimethyl-propan- $\alpha,\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$  (erhalten durch Kondensation von  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäureester mit Natriummalonsäureester und Verseifung) auf 185–190° (PERKIN, GOODWIN, *Soc.* 69, 1472; vgl. hierzu: AUWERS, *B.* 28, 1131). Durch Kondensation von Cyanessigester mit  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäureester und Verseifung des Reaktionsproduktes (PERKIN, THORPE, *Soc.* 75, 49). Durch 5–6-stündiges Kochen von  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -Dicyan-glutarsäurediäthylester mit 50%iger Schwefelsäure (KOMPPA, *B.* 33, 3534). Aus  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-glutarsäureimid durch warme 60%ige Schwefelsäure (GUARESCHI, *C.* 1901 I, 821). Durch Erhitzen von Dimethylbutanolid  $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot O$  mit Kaliumcyanid

und Verseifung des entstandenen Nitrils (BLAISE, *C. r.* 126, 1153). Aus Dimethyldihydroresorcin  $(CH_3)_2C \cdot \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} > CH_2$  durch Oxydation mit Natriumhypochlorit (KOMPPA, *A.* 368, 135), Natriumhypobromit (KOMPPA, *B.* 32, 1423; VORLÄNDER, KOHLMANN, *B.* 32, 1879) oder durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 230° (HAAS, *Soc.* 89, 200). Aus Bromdimethyldihydroresorcin  $(CH_3)_2C \cdot \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} > CHBr$  mit Natriumhypobromit (KOMPPA, *B.* 32, 1424). — *Darst.* 100 g Dimethyldihydroresorcin werden mit 65 g Kaliumhydroxyd in 750 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird langsam zu überschüssiger konz. Natriumhypochlorit-Lösung gegeben (WALKER, WOOD, *Soc.* 89, 599). Durch Einw. von Chlorkalk auf eine sodaalkalische Lösung von Dimethyldihydroresorcin bei etwa 40–50° (VORLÄNDER, KOHLMANN, *A.* 322, 258).

**Nadeln** (aus Benzol).  $F$ : 103–104° (GUARESCHI, *C.* 1901 I, 821), 101–102° (BLAISE, *C. r.* 126, 1155), 100–101° (AUWERS, *B.* 28, 1132), 100° (MONTMARTINI, *G.* 28 II, 310). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Ligroin (A.). Wird aus der wäßr. Lösung durch HCl-Gas gefällt (PERKIN, GOODWIN, *Soc.* 69, 1474). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,206 \times 10^{-4}$  (PFAFF, *A.* 292, 146),  $2,00 \times 10^{-4}$  (WALKER; AUWERS, *A.* 292, 146). — Zerfällt mit Acetylchlorid, wie auch bei der Destillation, in Wasser und das Anhydrid (Syst. No. 2475) (A., *B.* 28, 1132). Das Dinatriumsalz liefert bei der Elektrolyse in wäßr. Lösung  $CO_2$  und CO neben wenig asymm. Methyläthyl-äthylen und anderen Produkten (WALKER, WOOD, *Soc.* 89, 602). —  $Ag_2C_7H_{10}O_4$ . Schweres Pulver (AUWERS, *B.* 28, 1132).

**Dimethylester**  $C_9H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (KOMPPA, *B.* 32, 1423; A. 368, 136). — Öl.  $K_{p_{15}}$ : 103–104°;  $D_{20}^{25}$ : 1,0385 (K., *B.* 32, 1423). — Kondensiert sich mit Oxalsäuredimethylester bei Gegenwart von alkoholfreiem Natriummethylat in Äther zu Diketo-apocampfersäuredimethylester  $(CH_3)_2C \cdot \begin{smallmatrix} CH(CO_2 \cdot CH_3) - CO \\ CH(CO_2 \cdot CH_3) - CO \end{smallmatrix}$  (K., *A.* 368, 137).

**Diäthylester**  $C_{11}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Säure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (PERKIN, GOODWIN, *Soc.* 69, 1475). —  $K_{p_{15}}$ : 241° bis 243° (P., G.);  $K_{p_{15}}$ : 127–128° (korr.);  $D_{20}^{25}$ : 0,9929 (KOMPPA, *B.* 32, 1424).

**Monoamid,  $\beta,\beta$ -Dimethyl-glutaramidsäure**  $C_7H_{12}O_3N = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Dimethylbutanolid  $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot O$  durch Erhitzen mit Kalium-

cyanid und Verseifung des entstandenen Nitrils mit Salzsäure (BLAISE, *C. r.* **126**, 1154). — Nadeln (aus Äther). *F*: 146°. *Kp*: 268°. — Wird leicht durch Kalilauge verseift, ist dagegen gegen konz. Salzsäure beständig.

**Äthylester-nitril,  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -cyan-buttersäure-äthylester**  $C_9H_{15}O_2N = NC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Destillation des  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure-monoäthylesters (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 53). — Leichtflüssiges Öl. *Kp*: 244°. — Gibt mit konz. Salzsäure das Imid der  $\beta,\beta$ -Dimethyl-glutarsäure (Syst. No. 3201).

**Dimethylester der 2-Brom-3.3-dimethyl-pentandisäure,  $\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -dimethyl-glutarsäure-dimethylester**  $C_9H_{15}O_4Br = CH_3 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta,\beta$ -Dimethyl-glutarsäureanhydrid (Syst. No. 2475) durch Behandlung mit Phosphorpentabromid und darauf mit Methylalkohol (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 55). — *Kp*<sub>20</sub>: 172°.

**$\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -dimethyl-glutarsäure-monoäthylester**  $C_9H_{15}O_4Br = HO_2C \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta,\beta$ -Dimethyl-glutarsäureanhydrid durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Alkohol, neben dem Diäthylester (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 55). — *Kp*<sub>35</sub>: 240°. — Gibt durch Kochen mit alkoholischem Kali Caronsäure  $(CH_3)_2C \begin{array}{l} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown CH \cdot CO_2H \end{array}$  mit Natriumcarbonat das Lacton der  $\alpha$ -Oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl-glutarsäure.

**$\alpha$ -Brom- $\beta,\beta$ -dimethyl-glutarsäure-diäthylester**  $C_{11}H_{19}O_4Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta,\beta$ -Dimethyl-glutarsäureanhydrid durch Behandlung mit Phosphorpentabromid und darauf mit Alkohol (PERKIN, THORPE, *Soc.* **75**, 54). — Farbloses Öl. *Kp*<sub>20</sub>: 181°.

**Monoäthylester der 2.2-Dibrom-3.3-dimethyl-pentandisäure,  $\alpha,\alpha$ -Dibrom- $\beta,\beta$ -dimethyl-glutarsäure-monoäthylester**  $C_9H_{14}O_4Br_2 = HO_2C \cdot CBr_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?). *B.* Bei der Darstellung des  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\beta,\beta$ -dimethyl-glutarsäure-diäthylesters (s. u.) als Nebenprodukt (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 755). — Öl. Destilliert nicht unzersetzt. — Geht durch Soda in  $\alpha,\alpha$ -Dioxy- $\beta,\beta$ -dimethyl-glutarsäure über.

**2.4-Dibrom-3.3-dimethyl-pentandisäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\beta,\beta$ -dimethyl-glutarsäure**  $C_7H_{10}O_4Br_2 = HO_2C \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Phosphorpentabromid und Brom auf  $\beta,\beta$ -Dimethyl-glutarsäureanhydrid (Syst. No. 2475) und Behandlung des Produktes mit wasserfreier Ameisensäure (P. TH., *Soc.* **79**, 755). — Prismen (aus Ameisensäure). *F*: 187–189° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Beim Kochen mit Wasser entsteht das Lacton der  $\alpha'$ -Brom- $\alpha$ -oxy- $\beta,\beta$ -dimethyl-glutarsäure.

**Diäthylester**  $C_{11}H_{18}O_4Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta,\beta$ -Dimethyl-glutarsäureanhydrid durch Bromierung mit Phosphorpentabromid und Brom und Stehenlassen des Produktes in absolut-alkoholischer Lösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* **79**, 754). — Flüssig. *Kp*<sub>30</sub>: 194°. — Durch alkoholische Kalilauge entsteht Äthoxycaronsäure, durch wäbr. Kalilauge  $\alpha,\alpha'$ -Dib om- $\beta,\beta$ -dimethyl-glutarsäure neben etwas Äthoxycaronsäure. Bei der Einw. von Natriumäthylat und Natriummalonester entsteht die Verbindung  $(CH_3)_2C \begin{array}{l} \diagup C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ \diagdown CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ .

**17. 3-Methyl-3-methylsäure-pentansäure-(1),  $\beta$ -Methyl-butan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-bernsteinsäure, asymm. Methyläthyl-bernsteinsäure** (Isopimelinsäure)  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man kocht 450 g Amylenbromid (aus käuflichem Amylen vom Siedepunkt 35–38°) mit 300 g Cyankalium von 98% und 1½ Liter Wasser 70 Stunden lang und verseift das entstandene Nitril durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge (HELL, *B.* **24**, 1390; BAUER, SCHULEE, *J.* **1878**, 733; vgl. AUWERS, *A.* **298**, 149). Aus  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl- $\alpha,\beta$ -dicyan-propionsäureäthylester mittels siedender Salzsäure (HIGSON, THORPE, *Soc.* **89**, 1468). — *Darst.* Das Gemisch von Tricarbonestern (*Kp*<sub>15</sub>: 135–160°), welches aus  $\alpha$ -Brom-methyläthyllessigsäure-methylester und Natriummalonäuredimethylester durch Umsetzung in Xylollösung erhalten wird, wird mit mäßig verdünnter Schwefelsäure verseift; erhitzt man die so erhaltenen Dicarbonsäuren auf 200°, so geht die Methyläthylbernsteinsäure in ihr Anhydrid über, während die homologen Glutarsäuren unverändert bleiben. Das Anhydrid (Syst. No. 2475) wird aus dem Gemisch im Vakuum abdestilliert und durch Kochen mit Wasser in die Säure übergeführt (A., FRITZWEILER, *A.* **298**, 166; vgl. A., *A.* **292**, 154; A., SCHLOSSER, *A.* **292**, 182). Rhombische (KLOOS, *B.* **24**, 1392; DITSCHNEIDER, *Z. Kr.* **5**, 646; V. GOLDSCHMIDT, *A.* **298**, 171) Prismen (aus Wasser). *F*: 103–104° (AUWERS, *A.* **298**, 171). 100 Tle. Wasser

lösen bei 15° 15,4 Tle. Säure (A.). Sehr leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol und Äther, leicht in Wasser, Methylalkohol und Eisessig, wenig in kaltem Benzol, schwer in Ligroin (A.; HELL, B. 24, 1393). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $9,5 \times 10^{-5}$  (WALDEN, A. 298, 172; Ph. Ch. 8, 492). — Zerfällt bei 135° in das Anhydrid (Syst. No. 2475) und Wasser (HELL, B. 24, 1393). Einw. von Brom: BAUER, M. 4, 348.

$NH_4C_7H_{11}O_4$ . Feine Nadelchen. Sehr leicht löslich in Wasser (HELL, B. 24, 1394). —  $CuC_7H_{10}O_4$  (AUWERS, FRITZWEILER, A. 298, 173). —  $CuC_7H_{10}O_4 + H_2O$ . Blaugrüne Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 0,04 Tle. Salz (H., B. 24, 1395). —  $Ag_2C_7H_{10}O_4$ . Weißer Niederschlag (HELL, B. 24, 1395). —  $CaC_7H_{10}O_4 + H_2O$  (A., F., A. 298, 175; H., B. 24, 1394). Krystallpulver. 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 0,191 Tle. und bei 100° 0,135 Tle. des wasserfreien Salzes (H.). —  $SrC_7H_{10}O_4 + 2H_2O$  (A., F., A. 298, 175). —  $SrC_7H_{10}O_4 + 4H_2O$ . Feine Nadelchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 2,676 Tle., bei 100° 1,73 Tle. des wasserfreien Salzes (H., B. 24, 1394). —  $BaC_7H_{10}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 12,07, bei 100° 4,28 Tle. des wasserfreien Salzes (H., B. 24, 1394). —  $ZnC_7H_{10}O_4$ . Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 0,66 Tle., bei 100° 0,242 Tle. (H., B. 24, 1395). —  $CdC_7H_{10}O_4 + 2H_2O$ . Niederschlag, aus feinen Nadelchen bestehend. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,118 Tle., bei 100° 0,129 Tle. Salz (H., B. 24, 1395). —  $PbC_7H_{10}O_4$ . Pulveriger Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 0,005, bei 100° 0,01 Tle. Salz (H., B. 24, 1395). —  $NiC_7H_{10}O_4$ . Enthält wechselnde Mengen Krystallwasser (A., F., A. 298, 174; vgl. H., B. 24, 1394). Wird bei 130° wasserfrei (H.); 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,211 Tle., bei 100° 0,180 Tle. des wasserfreien Salzes (H.).

18. **3,3-Dimethylsäure-pentan, Pentan- $\gamma$ -dicarbonsäure, Diäthylmalonsäure**  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht durch Behandeln von Malonsäurediäthylester mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 2 Mol.-Gew. Äthyljodid; man verseift den Ester durch Kochen mit konz. alkoholischer Kalilauge und reinigt die Säure in Form des Calciumsalzes (CONRAD, A. 204, 138). Der Diäthylester entsteht ferner aus Malonsäurediäthylester, Äthyljodid und Zink (SHUKOWSKI, J. pr. [2] 39, 447; DAIMLER, A. 249, 180); desgleichen aus 2 Mol.-Gew. Äthylmalonsäurediäthylester, 1 Mol.-Gew. Magnesiumäthylat und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Äthyljodid in Gegenwart von absolutem Alkohol (MEUNIER, C. r. 137, 715; Bl. [3] 29, 1175); desgl. aus Dicarboxyglutaconsäureester, Äthyljodid und Zink auf dem Wasserbade (GUTHZEIT, WEISS, SCHÄFER, J. pr. [2] 80, 401, 422). — Prismen (aus Wasser). Krystallisiert aus viel Benzol mit 1–2 Mol. Krystallbenzol (VAN ROMBURGH, R. 5, 239). F: 125° (DAIMLER, A. 249, 181), 121° (CONRAD, A. 204, 139). 100 Tle. Wasser von 16° lösen 65 Tle. Säure; leicht löslich in Alkohol und Äther (CONRAD), schwer in kaltem Chloroform (DAIMLER). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 832,9 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 114). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $8,5 \times 10^{-3}$  (SALM, Ph. Ch. 63, 97; vgl. WALDEN, Ph. Ch. 8, 451), für die zweite Stufe  $k_2$ :  $0,18 \times 10^{-4}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, Ph. Ch. 25, 224). — Zerfällt bei 170–180° in Diäthylelessigsäure und Kohlendioxyd (CONRAD, A. 204, 141). Das Kaliumsalz des Monoäthylesters liefert bei der Elektrolyse Tetraäthylbernsteinsäureester und den Äthylester der festen  $\alpha$ -Äthyl-crotonsäure (CRUM BROWN, J. WALKER, A. 274, 51; J. WALKER, A. P. WALKER, Soc. 87, 962). Diäthylmalonsäure gibt beim Erhitzen mit Brom auf 160–180° Brom-diäthylelessigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 175585; C. 1906 II, 1693), beim Erhitzen mit Brom und etwas Wasser auf 150° Diäthylglykolsäure neben anderen Produkten (GUTHZEIT, A. 209, 235). Reagiert mit Harnstoff und Phosphoroxychlorid unter Bildung von Diäthylacetylharnstoff ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>CH·CO·NH·CO·NH<sub>2</sub> (E. FISCHER, DILTHEY, A. 335, 365; Gebr. von NIESSEN, D. R. P. 144431; C. 1903 II, 812), mit Harnstoff und rauchender Schwefelsäure unter Bildung von Diäthylmalonsäure-mono-ureid ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>C(CO<sub>2</sub>H)·CO·NH·CO·NH<sub>2</sub> (E. F., D.; Gebr. v. N.). Liefert mit Guanidinsalzen in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure C.C-Diäthyl-malonylguanidin  $(C_2H_5)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot NH \end{smallmatrix} C:NH$  (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 204795; C. 1909 I, 233). Vgl. auch die Reaktionen des Diäthylesters. —  $NaC_7H_{11}O_4$ . Krystalle (aus Alkohol) (SHUKOWSKI, J. pr. [2] 39, 449). —  $K_2C_7H_{10}O_4$  (SH., J. pr. [2] 39, 449). —  $Ag_2C_7H_{10}O_4$ . Niederschlag (SH., J. pr. [2] 39, 449). —  $CaC_7H_{10}O_4$ . Krystallinisch (CONRAD, A. 204, 140).

**Dimethylester**  $C_9H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Methylalkohol auf Diäthylmalonsäuredichlorid, das man aus Diäthylmalonsäure und Thionylchlorid erhält (H. MEYER, M. 27, 46). Aus Diäthylmalonsäure, Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (M.). — Schwach riechende Flüssigkeit. Kp: 204–205°. — Wird durch Ammoniak nicht verändert (M., M. 27, 47; vgl. M., B. 39, 199).

**Diäthylester**  $C_{11}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe Diäthylmalonsäure. Reindarstellung: MICHAEL, J. pr. [2] 72, 537, 551. — Flüssig. Kp: 230–230,5°

(korr.) (PERKIN, *Soc.* **45**, 513), 228,5—229,5° (korr.) (MICHAEL, *J. pr.* [2] **72**, 551); Kp: 223° (CONRAD, *A.* **204**, 138), 220—222° (MEUNIER, *C. r.* **137**, 715; *Bl.* [3] **29**, 1175); Kp<sub>330</sub>: 195—198° (korr.) (PERKIN).  $D_{25}^{25}$ : 0,99167;  $D_{25}^{25}$ : 0,98441 (P.);  $D_{25}^{25}$ : 0,990 (C.). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **45**, 576. — Ist gegen Kalilauge ziemlich beständig (MICHAEL, *J. pr.* [2] **72**, 546). Über die Einw. von wäbr. Ammoniak vgl. H. MEYER, *M.* **27**, 1095. Gibt mit Harnstoff in Gegenwart von Natriumäthylat C.C-Diäthyl-barbitursäure (Veronal)  $(C_2H_5)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CO$  (Syst. No. 3618) (E. FISCHER, DILTHEY, *A.* **335**, 338; MERCK, D. R. P. 146496, 147280; *C.* **1903** II, 1483; **1904** I, 69). Die Kondensation mit Acetyl-harnstoff gibt ebenfalls Veronal (MERCK, D. R. P. 147278; *C.* **1904** I, 68). Beim Erhitzen mit Thioharnstoff und alkoholischem Natriumäthylat entsteht C.C-Diäthyl-thio-barbitursäure  $(C_2H_5)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot NH \end{smallmatrix} > CS$  (Syst. No. 3618) (E. F., D., *A.* **335**, 350). Liefert beim Erhitzen mit Guanidin und alkoholischem Natriumäthylat C.C-Diäthyl-malonylguanidin  $(C_2H_5)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot NH \end{smallmatrix} > C:NH$  (E. F., D., *A.* **335**, 352; Chem. Fabrik Schering, D. R. P. 189076; *C.* **1908** I, 76). Gibt beim Erhitzen mit Methylguanidin in absolutem Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat auf 100—110°, C.C-Diäthyl-malonyl-methylguanidin  $(C_2H_5)_2C \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot NH \end{smallmatrix} > C:N \cdot CH_3$  (MAJIMA, *B.* **41**, 185), mit Arylguanidinen in Gegenwart von methylalkoholischem Alkaliäthylat C.C-Diäthyl-malonyl-arylguanidin (Höchster Farb., D. R. P. 172979; *C.* **1906** II, 984). Verhalten gegen Zinkäthyljodid: MICHAEL, *Am.* **25**, 424.

**Monochlorid**  $C_7H_{11}O_3Cl = ClOC \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Diäthylmalonsäure und Thionylchlorid in siedendem absolutem Äther (STAUDINGER, OTT, *B.* **41**, 2213). — Öl. — Gibt beim Erhitzen im Vakuum neben anderen Produkten Diäthylessigsäurechlorid. Gibt mit Anilin Diäthylmalonanilidsäure.

**Dichlorid, Diäthylmalonylchlorid**  $C_7H_{10}O_3Cl_2 = ClOC \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot COCl$ . *B.* Durch gelindes Erwärmen von Diäthylmalonsäure mit  $2\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid (E. FISCHER, DILTHEY, *B.* **35**, 854). — Kp: 196,5—197,5° (korr.) (F., D.). — Gibt mit wäbr. Pyridinlösung das hochmolekulare Anhydrid der Diäthylmalonsäure  $(C_7H_{10}O_3)_x$  (s. u.) (EINHORN, v. DIESBACH, *B.* **39**, 1222). Gibt mit Urethan Diäthylmalonyl-diurethan (W. TRAUBE, D. R. P. 171992; *C.* **1906** II, 574). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Diäthylmalonylchlorid entsteht C.C-Diäthylmalonylharnstoff (Syst. No. 3618) (E. F., D., *A.* **335**, 341; MERCK, D. R. P. 146949; *C.* **1904** I, 68). Beim Eintropfen des Chlorides in eine gekühlte Lösung von Harnstoff in Pyridin bildet sich Diäthylmalonsäuremonoureid (EINHORN, v. DIESBACH, *A.* **359**, 158); Mechanismus der Reaktion: EINHORN, *A.* **359**, 148. Liefert mit Thioharnstoff C.C-Diäthyl-malonylthioharnstoff (Syst. No. 3618) (MERCK, D. R. P. 182764; *C.* **1907** I, 1648). Gibt mit einer alkoholischen Lösung von Guanidin C.C-Diäthyl-malonylguanidin (Syst. No. 3618) (E. F., D., *A.* **335**, 353; MERCK, D. R. P. 158890; *C.* **1905** I, 842).

**Hochmolekulares Diäthylmalonsäureanhydrid**  $(C_7H_{10}O_3)_x$ . Über das Molekulargewicht s.: E., v. D. *A.* **359**, 160; STAUDINGER, OTT, *B.* **41**, 3829. *B.* Man läßt zu einer eisgekühlten Lösung von 8 g Soda und 3 g Pyridin in 100 ccm Wasser innerhalb einer halben Stunde 10 g Diäthylmalonylchlorid tropfen (E., v. D., *A.* **359**, 159; E., v. D., *B.* **39**, 1222). — Feste amorphe Körnchen. Schmilzt unscharf bei 80—85° (E., v. D.). Zersetzungspunkt: 95—97° (STAUDINGER, OTT, *B.* **41**, 3829). Etwas löslich in Benzol, Äthylenbromid, Nitrobenzol; die Lösungen sind kolloidal (St., O.). — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (E., v. D.). Liefert beim Erhitzen auf 180° bei 12 mm Druck im Wasserstoffstrom das Diäthylketen (St., O., *B.* **41**, 2216). Gibt mit verdünnter Kalilauge Diäthylmalonsäure, mit Ammoniak neben Diäthylmalonsäure Diäthylmalonsäurediamid und Diäthylmalonamidsäure, mit Diäthylamin neben Diäthylmalonsäure Diäthylmalondithylamidsäure und Diäthylessigsäuredithylamid. Beim Kochen mit indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Benzol, entstehen Diäthylessigsäure-Anhydrid und das tetramolekulare Anhydrid der Diäthylmalonsäure ((s. u.) (E., v. D.).

**Tetramolekulares Diäthylmalonsäureanhydrid**  $(C_7H_{10}O_3)_4$  (?). *B.* Beim Kochen des hochmolekularen Diäthylmalonsäureanhydrids (s. o.) mit Benzol oder einem anderen indifferenten Lösungsmittel, neben Diäthylessigsäure-Anhydrid (EINHORN, v. DIESBACH, *B.* **39**, 1223; *A.* **359**, 167). — Tafeln (aus Essigester). F: 220° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Benzol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Wasser und Alkohol. Verhält sich gegen Alkalien, Ammoniak und Diäthylamin wie das hochmolekulare Diäthylmalonsäureanhydrid.

**Monoamid der Diäthylmalonsäure, Diäthylmalonamidsäure**  $C_7H_{13}O_3N = H_2N \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erwärmen von Diäthylcyanessigsäure mit konz. Schwefelsäure (CONRAD, ZART, *A.* **340**, 349). Aus Diäthylmalonamidsäureäthylester beim Kochen

mit alkoholischer Natronlauge (C., Z.). Aus dem hochmolekularen Diäthylmalonsäureanhydrid und Ammoniak (EINHORN, v. DIESBACH, B. 39, 1223; A. 359, 162). Durch  $2\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen von Desoxyveronal  $(C_2H_5)_2C \begin{smallmatrix} \text{CO}\cdot\text{NH} \\ \text{CO}\cdot\text{NH} \end{smallmatrix} > CH_3$  mit Brom in Eisessig im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (TAFEL, THOMPSON, B. 40, 4493). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F:  $146^\circ$  (C., Z.; E., v. D.),  $144^\circ$  (TA., TH.). Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Essigester, heißem Wasser, ziemlich schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Petroläther (TA., TH.). Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Diäthylacetamid (C., Z.).

**Methylen-bis-diäthylmalonamidsäure**  $C_{15}H_{26}O_6N_2 = HO_2C \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ . B. Man stellt aus Methylen-bis-trichloracetamid und Kalilauge eine Lösung von Methylendiamin her und setzt Diäthylmalonsäuredichlorid zu (EINHORN, MAUERMAYER, A. 343, 309). — Sechseckige Schuppen (aus verdünntem Eisessig). F:  $189^\circ$  bis  $190^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Leicht löslich in Alkalien. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Bis-diäthylacetyl-methylendiamin  $(C_2H_5)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$  und Kohlendioxyd.

**Äthylester-amid der Diäthylmalonsäure, Diäthylmalonamidsäure-äthylester**  $C_9H_{17}O_3N = H_2N \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 10 g Diäthylcyanessigester beim Erhitzen mit einer Mischung von 15 ccm konz. Schwefelsäure und 3 ccm Wasser auf  $100^\circ$  (CONRAD, ZART, A. 340, 348; vgl. MERCK, D. R. P. 162280, 163200; C. 1905 II, 725, 1141). Aus Malonamidsäureäthylester durch Einw. von Äthyljodid und Natriumäthylat (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 182045; C. 1907 I, 1232). — Prismen (aus Alkohol). F:  $79^\circ$ ; Kp:  $263^\circ$  (C., Z.). Leicht löslich in siedendem Wasser, Äther, Alkohol, Benzol (C., Z.), Essigester (MERCK). Gibt in Gegenwart von Natriumäthylat mit Harnstoff C.C-Diäthyl-malonylharnstoff  $(C_2H_5)_2C \begin{smallmatrix} \text{CO}\cdot\text{NH} \\ \text{CO}\cdot\text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ , mit Thioharnstoff C.C-Diäthyl-malonylthioharnstoff, mit Guanidin C.C-Diäthyl-malonylguanidin (M., D. R. P. 163200; C. 1905 II, 1141).

**Diäthylmalonsäurediamid, Diäthylmalonamid**  $C_7H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Diäthylmalonsäuredichlorid und der 5-fachen Menge von konz. wäbr. Ammoniak bei  $20^\circ$  (BÖTTCHER, Ch. Z. 30, 272; B. 39, 1596; vgl. H. MEYER, B. 39, 200). Durch allmähliches Eintropfen von 10 g Diäthylmalonsäuredichlorid in 300 ccm gekühlten, bei  $0^\circ$  mit Ammoniak gesättigten Äther (E. FISCHER, DILTHEY, B. 35, 854). Durch Verreiben von Diäthylmalonsäuredichlorid mit Ammoniumcarbonat (F., D.). Aus Diäthylcyanacetamid beim Erhitzen mit Schwefelsäure (CONRAD, ZART, A. 340, 339; MERCK, D. R. P. 162280; C. 1905 II, 725) oder Salpetersäure (MERCK). Aus Diäthyl-cyan-acetylurethan  $(C_2H_5)_2C(CN) \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit konz. Schwefelsäure (CONRAD, ZART, A. 340, 341). Beim Behandeln von C.C-Diäthyl-malonylthioharnstoff mit Natriumamalgam, neben anderen Produkten (EINHORN, v. DIESBACH, B. 40, 4903). — Flächenreiche Krystalle oder lange Nadeln (aus Wasser). F:  $224^\circ$  (korr.) (F., D.),  $220^\circ$  (C., Z.). Kp:  $360^\circ$  (fast keine Zers.) (C., Z.). Sublimierbar (C., Z.). Löslich in ca. 100 Tln. kaltem Wasser, in ca. 13,5 Tln. heißem Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther (F., D.). — Gibt mit Chloral die additionelle Verbindung  $C_7H_{14}O_2N_2 + C_2HOCl_3$  (BURROWS, KEANE, Soc. 91, 271). Liefert mit Phosgen bei  $150^\circ$  C.C-Diäthyl-malonylharnstoff (Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 167332; C. 1906 I, 881). Die gleiche Verbindung entsteht bei der Reaktion mit Kohlensäureestern in Gegenwart von Alkoholaten (BAYER & Co., D. R. P. 163136; C. 1905 II, 1141). Mit Schwefelkohlenstoff und Natriumäthylat entsteht C.C-Diäthylmalonylthioharnstoff (BAYER & Co., D. R. P. 168407; C. 1906 I, 1200). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von HCl zu 4.6-Dioxo-5.5-diäthyl-2-phenyl-hexahydropyrimidin  $(C_2H_5)_2C \begin{smallmatrix} \text{CO}\cdot\text{NH} \\ \text{CO}\cdot\text{NH} \end{smallmatrix} > CH \cdot C_6H_5$  (BURROWS, KEANE, Soc. 91, 269).

Additionsprodukt von Diäthylmalonamid und Chloral  $C_9H_{18}O_3N_2Cl = H_2N \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2 + CCl_3 \cdot CHO$ . B. Beim Erhitzen molekularer Mengen Chloral und Diäthylmalonsäurediamid mit einigen Tropfen Salzsäure (BURROWS, KEANE, Soc. 91, 271). — Prismen (aus heißem Alkohol). F:  $178^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Beständig gegen heiße verdünnte Salzsäure.

**N.N'-Bis-oxymethyl-diäthylmalonsäurediamid**  $C_9H_{18}O_4N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 5 g Diäthylmalonsäurediamid in 80 g Wasser, etwas Bariumhydroxyd und 5,3 g Formaldehyd von 35,66% (EINHORN, SPROENGERTS, A. 343, 272). — Blättchen (aus Aceton). F:  $141^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab.

**N.N'-Diformyl-diäthylmalonsäurediamid**  $C_9H_{14}O_4N_2 = OHC \cdot NH \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CHO$ . B. Aus N.N'-Bis-oxymethyl-diäthylmalonsäurediamid durch Oxydation mit Chromsäuremischung (EINHORN, SPROENGERTS, A. 343, 273). — Krystalle (aus Aceton). F:  $178^\circ$ . Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

**Mononitril der Diäthylmalonsäure, Diäthylcyanessigsäure**  $C_7H_{11}O_2N = NC \cdot (C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von Diäthylmalonsäuredinitril mit konz. Salzsäure auf 100° (B. C. HESSE, *Am.* 18, 748). Man dampft den Diäthylcyanessigsäureäthylester mit alkoholischer Natronlauge ein (CONRAD, ZART, A. 340, 349). — F: 57° (H.). Kp: 240° bis 245° (C., Z.); Kp<sub>18</sub>: 162–164° (H.). — Gibt bei wiederholtem langsamem Destillieren Diäthylacetnitril (HOERING, BAUM, D. R. P. 186739; C. 1907 II, 1030). Liefert mit konz. Salzsäure bei 160° Diäthyllessigsäure (HESSE, *Am.* 18, 748). Gibt mit konz. Schwefelsäure erwärmt Diäthylmalonamidsäure (CONRAD, ZART, A. 340, 349).

**Äthylester-nitril der Diäthylmalonsäure, Diäthylcyanessigsäureäthylester**  $C_9H_{15}O_2N = NC \cdot (C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 7,8 g Diäthylcyanacetiminoäthyläther, gelöst in 65 ccm 33%igem Alkohol und 8 ccm konz. Salzsäure (B. C. HESSE, *Am.* 18, 746). — *Darst.* Das durch Einw. von Natrium und Äthyljodid auf Cyanessigester erhaltene Gemisch von Mono- und Diäthyl-cyanessigester wird mit kaltem Ammoniak 24 Stunden stehen gelassen, wobei der Monoäthylcyanessigester in Amid verwandelt wird, der Diäthylcyanessigester intakt bleibt (HESSLER, *Am.* 22, 171). — Öl. Kp: 215–216° (HESSLER); Kp<sub>15</sub>: 100–101° (HESSE). Mischbar mit organischen Flüssigkeiten. Unlöslich in Wasser (HESSLER). Gibt mit Harnstoff und alkoholischem Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur Diäthylcyanacetylarnstoff (CONRAD, ZART, A. 340, 336; MERCK, D. R. P. 156383; C. 1905 I, 54). Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff und alkoholischem Natriumäthylat (C., A. 340, 316; M., D. R. P. 156384; C. 1905 I, 58) oder mit Natrium oder Natriumamid (M., D. R. P. 165222; C. 1905 II, 1756) 2.4-Dioxo-6-imino-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin  $(C_2H_5)_2C < \begin{smallmatrix} CO-NH \\ C(:NH)-NH \end{smallmatrix} > CO$  (Syst. No. 3618). Gibt beim Erhitzen mit Thioharnstoff und alkoholischem Natriumäthylat 4-Oxo-2-thio-6-imino-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin (Syst. No. 3618) (CONRAD, A. 340, 325; BAYER & Co., D. R. P. 162219; C. 1905 II, 728). Gibt beim Erhitzen mit Guanidin in Gegenwart von Natriumalkoholat 4-Oxo-2.6-diimino-5.5-diäthyl-hexahydro-pyrimidin (Syst. No. 3618) (CONRAD, A. 340, 323; BAYER & Co., D. R. P. 158592; C. 1905 I, 636; MERCK, D. R. P. 162657, 168405; C. 1905 II, 1062; 1906 I, 1199).

**Amid-nitril der Diäthylmalonsäure, Diäthylcyanacetamid**  $C_7H_{12}ON_2 = NC \cdot (C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Kochen von Cyanacetamid mit alkoholischer Natriumäthylatlösung und Äthyljodid (ERRERA, G. 26 I, 206). Aus Diäthylmalonsäuredinitril und wenig Natriumäthylat (B. C. HESSE, *Am.* 18, 747). Aus Diäthyl-cyan-acetylarnstoff und alkoholischer Natronlauge oder Natriumäthylat bei 120° (CONRAD, ZART, A. 340, 339). Aus 2.4-Dioxo-6-imino-1-methyl-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin  $(C_2H_5)_2C < \begin{smallmatrix} C(:NH)-N(CH_3) \\ CO-NH \end{smallmatrix} > CO$  mit Natriumäthylat bei 160° (CONRAD, ZART, A. 340, 331). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). F: 121° (ERRERA). Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther, Essigester (C., Z.), wenig in Benzol und Ligroin (H.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. anorganischen Säuren Diäthylmalonsäurediamid (MERCK, D. R. P. 162280; C. 1905 II, 725).

**Diäthylmalonsäure-nitril-iminoäthyläther, Diäthylcyanacetiminoäthyläther**  $C_9H_{16}ON_2 = NC \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Malonsäuredinitril, alkoholischer Natriumäthylatlösung und Äthyljodid bei 72° (B. C. HESSE, *Am.* 18, 744). — Öl. Kp<sub>15</sub>: 90–91°. — Liefert mit alkoholischer Salzsäure Diäthylcyanessigsäureäthylester.

**Diäthylmalonsäuredinitril, Diäthylmalonitril,  $\gamma\gamma$ -Dicyan-pentan**  $C_7H_{10}N_2 = NC \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Erhitzen von Diäthyl-cyan-acetamid mit Phosphorpentoxid auf 170° (ERRERA, BERTÉ, G. 26 II, 223). Aus dem Disilber- oder Dinatrium-Salz des Malonsäuredinitrils und Äthyljodid (B. C. HESSE, *Am.* 18, 731, 739). — F: 44–45° (E., B.). Sehr flüchtig (E., B.). Kp: 195–195,5° (korr.) (E., B.); Kp<sub>24</sub>: 91–93° (H.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Ligroin, wenig in heißem Wasser (H.). — Liefert mit konz. Salzsäure bei 100° Diäthylcyanessigsäure (H.). Gibt beim Kochen mit alkoholischer Natriumäthylatlösung Diäthylcyanacetamid (H.). Gibt mit Harnstoff in Gegenwart von Natriumäthylat 2-Oxo-4.6-diimino-5.5-diäthyl-hexahydropyrimidin

$(C_2H_5)_2C < \begin{smallmatrix} C(:NH)-NH \\ C(:NH)-NH \end{smallmatrix} > CO$  (MERCK, D. R. P. 166448; C. 1906 I, 620).

**19. 2.2.3-Trimethyl-butandisäure,  $\beta$ -Methyl-butan- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure, Trimethylbernsteinsäure**  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

*a) Rechtsdrehende Form, d-Trimethylbernsteinsäure*  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus der inaktiven Säure durch Spaltung mittels des Chininsalzes (PAOLINI, G. 30 II, 508). — Krystalle (aus Wasser). F: 140°.  $[\alpha]_D^{20}$ : + 4,83° in ca. 3%iger wäßr. Lösung.

b) *Inaktive Form, dl-Trimethylbernsteinsäure*  $C_7H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von  $\gamma$ -Oxy- $\alpha, \alpha$ - $\beta$ -trimethyl-butylolacton [tautomer mit 2,2,3-Trimethyl-butanal-(4)-säure-(1)] (Syst. No. 281) mittels Chromsäure (BLAISE, COURTOT, *Bl.* [3] 35, 1001). Bei mehrstündigem Kochen von  $\alpha, \alpha$ - $\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -cyan-propionsäure mit konz. Salzsäure (BONE, PERKIN, *Soc.* 67, 427). Aus Trimethylcyanbernsteinsäureester durch 45-stündiges Kochen mit starker Salzsäure (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 75, 858). Wird (neben  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-glutarsäure) erhalten, wenn man  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester mit  $\alpha$ -Cyan-propionsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol reagieren läßt und das Reaktionsprodukt entweder durch Kochen mit Schwefelsäure zersetzt (ZELINSKY, BESREDEKA, *B.* 24, 468; AUWERS, OSWALD, *A.* 285, 260; 283, 298), oder es durch alkoholische Kalilauge verseift und die durch Salzsäure abgeschiedenen Säuren auf 200° bis zum Aufhören der Kohlendioxyd-Entwicklung erhitzt (BONE, PERKIN, *Soc.* 67, 423, 427). Entsteht (neben  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-glutarsäure), wenn man  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester mit Natrium-methylmalonsäureester in Xylol erhitzt, das Reaktionsprodukt entweder mit alkoholischer Kalilauge verseift und die durch Salzsäure in Freiheit gesetzten Säuren auf 200° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhitzt (BISCHOFF, *B.* 24, 1046; AUWERS, *A.* 285, 243, 259; BONE, PERKIN, *Soc.* 67, 431) oder es mit Schwefelsäure verseift (AUWERS, *A.* 285, 301). Aus  $\alpha, \beta$ -Trimethyl- $\alpha, \beta$ -dicyan-propionsäureester durch Verseifung mit siedender Salzsäure (HIGSON, THORPE, *Soc.* 89, 1467). Bei der Oxydation von Campher mit Salpetersäure (BREDT, *B.* 27, 2093). Das Anhydrid (Syst. No. 2475) entsteht bei der langsamen Destillation von Camphoronsäure (Syst. No. 184) (Br., *G.* 292, 109; A., O., *A.* 285, 299). Trimethylbernsteinsäure bildet sich beim Schmelzen der beiden stereoisomeren Camphoronsäuren („Oxycamphoronsäuren“) (Syst. No. 2621) mit Kali (Br., *A.* 299, 159, 160; vgl. LAPWORTH, LENTON, *Soc.* 81, 21). Bei der Oxydation von Camphersäure mit Chromsäuregemisch (KÖNIGS, *B.* 26, 2338). Aus der Glycidsäure  $HO_2C \cdot CH \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{smallmatrix} C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$  („Balbianos Säure aus Camphersäure“) (Syst. No. 2593) durch Bromwasserstoffsäure bei 140° oder durch Phosphorhalogenide und nachfolgende Behandlung mit Wasser (BALBIANO, *R. A. L.* [5] 6 II, 3; *G.* 29 II, 545; *B.* 30, 1902). Aus derselben Glycidsäure entsteht das Anhydrid beim Erhitzen auf 170–220° (MAHLA, TIEMANN, *B.* 28, 2161). — *Darst.* Aus dem rohen Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Camphoronsäure, welches aus Camphoronsäure durch Erhitzen mit Brom und darauffolgende Behandlung mit Wasser entsteht, durch Schmelzen mit Kali (Br., *A.* 299, 139, 159).

Rhombische (Fock, *A.* 292, 117) Prismen. F: 152° (AUWERS, *A.* 292, 142), 148–149° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 75, 862). Mit Wasserdampf schwer flüchtig (AUWERS, OSWALD, *A.* 285, 304). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 9,57 Tle. (A., O., *A.* 285, 305). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff (A., O.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,04 \times 10^{-4}$  (PAUL, *A.* 285, 250),  $3,07 \times 10^{-4}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 475),  $3,21 \times 10^{-4}$  (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 75, 864),  $3,22 \times 10^{-4}$  (ZELINSKY, BESREDEKA, *B.* 24, 473). — Liefert bei der Destillation unter Atmosphärendruck ihr Anhydrid (Syst. No. 2475) (BONE, SUDBOROUGH, SPRANKLING, *Soc.* 85, 551). Liefert beim Erhitzen mit Brom unter Druck nur Bromtrimethylbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475); behandelt man Trimethylbernsteinsäure mit Brom in Gegenwart von rotem Phosphor und gießt das Produkt in Alkohol, so entsteht ein Gemisch dieses Anhydrids mit Bromtrimethylbernsteinsäurediäthylester (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 81, 50).

$CuC_7H_{10}O_4 + H_2O$ . Blauweißer Niederschlag (AUWERS, OSWALD, *A.* 285, 309). —  $CuC_7H_{10}O_4 + 2H_2O$ . Blauweißer Niederschlag (A., O.). —  $Ag_2C_7H_{10}O_4$ . Weißer Niederschlag (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 75, 858). —  $CaC_7H_{10}O_4 + H_2O$ . Schwer lösliche Blättchen (BREDT, *A.* 292, 114). —  $CaC_7H_{10}O_4 + 3H_2O$  (BREDT, *A.* 292, 114). Verliert bei 100°  $\frac{1}{2}H_2O$  (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 75, 862). —  $BaC_7H_{10}O_4 + H_2O$ . Blättchen (A., O., *A.* 285, 308). —  $ZnC_7H_{10}O_4$ . Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser, wird daraus beim Kochen ausgefällt (A., O.). —  $PbC_7H_{10}O_4 + H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag (A., O.).

a-Monomethylester  $C_6H_{10}O_4$ . B. Durch Halbverseifung von Trimethylbernsteinsäuredimethylester (BONE, SUDBOROUGH, SPRANKLING, *Soc.* 85, 552). — Öl. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,66 \times 10^{-5}$ . Esterifizierungskonstante: B., Su., Sp. —  $AgC_6H_9O_4$ .

b-Monomethylester  $C_6H_{10}O_4$ . B. Aus Trimethylbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) durch Kochen mit Methylalkohol oder durch partielle Veresterung von Trimethylbernsteinsäure (B., Su., Sp., *Soc.* 85, 551). — Öl. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,11 \times 10^{-5}$ . Esterifizierungskonstante: B., Su., Sp. —  $AgC_6H_9O_4$ .

Mononitril, 2,2,3-Trimethyl-butannitril-(4)-säure-(1),  $\alpha, \alpha$ - $\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -cyan-propionsäure,  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -cyan-buttersäure  $C_7H_{11}O_2N = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Beim 8–10-stündigen Kochen von 1 Tl. Trimethyl-cyan-bernsteinsäureester mit

2 Tln. Kali und Alkohol, neben anderen Verbindungen. Man verjagt den Alkohol, übersättigt den Rückstand mit Salzsäure und schüttelt mit Äther aus. Die entwässerte ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das Destillat kocht man mit Wasser, neutralisiert mit Ammoniak und läßt mit Calciumchlorid stehen, wodurch  $\alpha,\alpha$ -dimethyl- $\beta$ -cyan-buttersaures Salz auskristallisiert (BONE, PERKIN, *Soc.* 67, 423). — Nadeln. F: 126°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Wird von konz. Salzsäure nur bei mehrstündigem Kochen zerlegt in Ammoniak und Trimethylbernsteinsäure. Liefert mit Essigsäureanhydrid die  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -aceto- $\beta$ -cyan-propionsäure  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\cdot\text{CN}$ . —  $\text{AgC}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}$ . Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

**Diäthylester der 3-Chlor-2.2.3-trimethyl-butandisäure, Diäthylester der Chlor-trimethyl-bernsteinsäure**  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CCl}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. 10 g Oxytrimethylbernsteinsäureester werden in 50 g Chloroform gelöst und mit 9,5 g Phosphorpentachlorid auf 83° erwärmt; nach beendeter Reaktion wird mit Sodälösung gewaschen und im Vakuum fraktioniert (KOMPPA, *C.* 1896 II, 1168). — Farblose, leichtbewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit.  $\text{Kp}_{12}$ : 114,5—115,5°.

**3-Brom-2.2.3-trimethyl-butandisäure, Brom-trimethylbernsteinsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br} = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Einw. von Brom und Phosphortribromid auf Trimethylbernsteinsäure (KOMPPA, *B.* 35, 534). — Krystallinische Masse (aus Äther-Ligroin). F (eines anhydridhaltigen Produktes): ca. 187°.

**Monoäthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  oder Gemisch beider. B. Beim Erhitzen von Brom-trimethylbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) mit Alkohol im Einschlußrohr auf 160° oder mit alkoholischem Natriumäthylat (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 81, 55). — Farblose halb feste Masse. Zersetzt sich bei Destillation im Vakuum.

**Diäthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Behandlung von Trimethylbernsteinsäure mit Brom und rotem Phosphor und Eingießen des Produktes in Alkohol (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 81, 52). — Hellgelbes Öl von stechendem Geruch.  $\text{Kp}_{20}$ : 160—170° (Zers.).

**3.3'-Dibrom-2.2.3-trimethyl-butandisäure,  $\alpha'$ -Brom- $\alpha'$ -brommethyl- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-bernsteinsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CBr}(\text{CH}_2\text{Br})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (?). B. Aus  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-itaconsäurediäthylester durch Brom in Chloroformlösung und Hydrolyse des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 81, 56). — Weiße Krystalle (aus Salzsäure). F: 178—179°.

**20. 2.3-Dimethyl-2-methylsäure-butansäure-(1).  $\gamma$ -Methyl-butan- $\beta,\beta$ -dicarbonsäure, Methylisopropylmalonsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Isopropylmalonsäurediäthylester, Natriumäthylat und Methyljodid in alkoholischer Lösung (VAN ROMBURGH, *R.* 5, 236) oder aus Methylmalonsäurediäthylester, Natriumäthylat und Isopropylbromid in alkoholischer Lösung (PERKIN, *Soc.* 69, 1477); man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge (VAN R.). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt gegen 124°. —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Niederschlag. — Calciumsalz. Fast unlöslich in Wasser.

**Diäthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Siehe Methylisopropylmalonsäure. — *Darst.* Man versetzt 345 g Methylmalonsäurediäthylester mit der Lösung von 46 g Natrium in 500 g absolutem Alkohol, fügt 260 g Isopropylbromid hinzu und erhitzt (PERKIN, *Soc.* 69, 1477). — Flüssig.  $\text{Kp}_{752}$ : 221° (korr.) (VAN ROMBURGH, *R.* 5, 234);  $\text{Kp}$ : 217—222° (P.).  $D_{15}^{20}$ : 0,990 (v. R.).

**21. Dicarbonsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Über eine Dicarbonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$  s. bei Umwandlungsprodukten des Cyanessigsäureäthylesters, S. 589.

## 7. Dicarbonsäuren $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

**1. Octandisäure, Hexan- $\alpha,\zeta$ -dicarbonsäure, Korksäure** (Suberinsäure)  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C}\cdot[\text{CH}_2]_6\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Einw. von Salpetersäure auf Kork (BRUGNATELLI, *Gm.* 3, 563). Bei der Einw. von Salpetersäure auf Stearinsäure (BROMEIS, *A.* 35, 89) und auf Ölsäure (LAURENT, *A.* 28, 258; BROMEIS, *A.* 35, 96). Bei der Einw. von Salpetersäure auf Leinöl (SACC, *A.* 51, 226), Ricinusöl (TILLEY, *A.* 39, 166), Cocosfett (WIRZ, *A.*

104, 271). Mandelöl und Walrat (ARFFE, A. 120, 292). Bei der Einw. von Salpetersäure auf Paraffin (POUCHET, J. 1874, 358). Beim Kochen von Phellonsäure mit konz. Salpetersäure (v. SCHMIDT, M. 25, 289). — Durch Einleiten von Kohlendioxyd in das Reaktionsgemisch, das man bei der Einw. von Magnesium auf Trimethylenbromid in absolutem Äther erhält (ZELINSKY, GUTT, B. 40, 3049). Man erhitzt Korksäuredinitril, das man aus 1.6-Dijod-hexan und Kaliumcyanid in Alkohol erhält, mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (HAMONET, C. r. 136, 246). Korksäurediäthylester entsteht bei der Elektrolyse von glutaräthylestersaurem Kalium in wäßr. Lösung (CRUM BROWN, WALKER, A. 261, 119). Korksäure bildet sich bei der Oxydation von Korksäuredialdehyd mit Permanganat in Gegenwart von Soda (BAEYER, B. 30, 1964). — Durch Reduktion von „Homopiperylendicarbonensäure“  $C_8H_{10}O_4$  (Syst. No. 180) in alkalischer Lösung mittels Natriumamalgams (PICCINI, G. 29 II, 113). Durch tagelanges Einleiten von Wasserstoff in eine alkoholisch-ätherische Lösung von Octadiin-(2.6)-disäure  $HO_2C \cdot C \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot C \cdot CO_2H$  in Gegenwart von Platinschwarz LESPIEAU, VAVON, C. r. 148, 1333). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Cyclooctan mit Salpetersäure (D: 1,42) zum gelinden Sieden (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, B. 40, 968). Bei der Oxydation von Cyclooctanon mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure (WALLACH, A. 353, 328).

**Darst.** Man übergießt Ricinusöl mit etwas Salpetersäure (D: 1,2–1,3), erwärmt das Gemisch gelinde und setzt, wenn die erste heftige Reaktion nachläßt, weitere Mengen Säure zu, bis 2 Tle. Säure auf 1 Tl. Ricinusöl verbraucht sind. Man kocht dann einen Tag, trennt die saure Lösung von dem Öl und kocht letzteres nochmals ca. 12 Stunden mit neuen Mengen Säure. Nach beendeter Oxydation trennt man die sauren Lösungen von dem beigemengten Öle im Scheidetrichter, befreit sie von der Salpetersäure durch Erwärmen unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers und engt sie schließlich stark ein. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab (ARFFE, A. 120, 288). Dieses krystallinische Rohprodukt wird abfiltriert und zur Entfernung der leichter löslichen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren (Oxalsäure) wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert oder nach dem Schmelzen und Pulvern mit kaltem Wasser behandelt. Den in Wasser schwer löslichen Anteil filtriert man ab, trocknet ihn und schmilzt ihn. Man pulvert die Schmelze und zieht das Pulver wiederholt mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Äther aus. Die ätherischen Auszüge, deren jeder gesondert durch Abdestillieren des Äthers und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Wasser aufgearbeitet wird, liefern nacheinander ein öliges Nebenprodukt, Gemische desselben mit Azelainsäure, reine Azelainsäure, Gemische von Azelainsäure mit Korksäure und schließlich reine Korksäure. Sobald dieser Punkt erreicht ist, unterbricht man die Extraktion mit Äther und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um (ARFFE, A. 124, 89; vgl. DALE, A. 132, 244; MARKOWNIKOW, B. 26, 3090). Nach GROTE (A. 130, 208), sowie nach DALE und SCHORLEMMER (A. 199, 145) läßt man das Ricinusöl in die heiße Salpetersäure einfließen, wodurch eine zu stürmische Reaktion vermieden wird. Zur Ausführung der Oxydation des Ricinusöls durch Salpetersäure vgl. auch VANZETTI, R. A. L. [5] 16 II, 81; G. 37 II, 388. — Darstellung von Korksäure durch Oxydation von Kork mittels Salpetersäure: DALE, SCHORLEMMER, A. 199, 146; MARKOWNIKOW, B. 26, 3089.

**Trennung von Korksäure und Azelainsäure** (s. auch unter Darstellung). Man löst das (bei der Oxydation des Ricinusöls) erhaltene Gemisch von Azelainsäure und Korksäure in heißem wäßr. Ammoniak und fällt fraktioniert mit einer wäßr. Calciumchloridlösung. Die ersten Niederschläge geben beim Zersetzen mit Salzsäure reine Azelainsäure, die späteren enthalten neben dieser Korksäure, von der man jene durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser trennen kann. Aus einer heißen wäßr. Lösung beider Säuren krystallisiert während des Erkaltes zuerst Azelainsäure aus, dann bei weiterem Abkühlen Korksäure (GROTE, A. 130, 208; vgl. dazu DALE, SCHORLEMMER, A. 199, 145; GANTTER, HELL, B. 14, 1550; ÉTAIX, A. ch. [7] 9, 384). — Trennung von Korksäure und Azelainsäure in Form der Magnesiumsalze, von denen das azelainsaure Salz das in Wasser schwerer lösliche ist: GANTTER, HELL, B. 14, 1552; DERLON, B. 31, 1959. Über Trennungsv erfahren, die auf einer Kombination des Ätherextraktionsverfahrens mit der Methode der fraktionierten Fällung als Calcium- bzw. Magnesiumsalze beruhen vgl.: GANTTER, HELL, B. 14, 1552; DERLON, B. 31, 1959; ÉTAIX, A. ch. [7] 9, 384. — Nach BLAISE, KÖHLER (Bl. [4] 5, 689) zieht man zur Entfernung der Azelainsäure das bei der Oxydation des Ricinusöls entstehende Säuregemisch dreimal mit siedendem Benzol aus, in welchem die Korksäure nahezu unlöslich ist.

Nadeln (aus Wasser) oder unregelmäßige Tafeln. F: 140° (KRAFFT, NÖRDLINGER, B. 22, 818), 144° (BLAISE, KÖHLER, Bl. [4] 5, 689). Destilliert gegen 300° (GANTTER, HELL, B. 13, 1166). Über partielle Anhydridbildung bei der Destillation s. ANDERLINI, G. 24 I, 475.  $Kp_{100}$ : 279°;  $Kp_{50}$ : 258,5°;  $Kp_{15}$ : 230°;  $Kp_{10}$ : 219,5° (KRAFFT, NÖRDLINGER, B. 22, 818). Verhalten bei der Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes: KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1326. — 100 Tle. Wasser lösen bei 15,5° 0,142 Tle. Säure (GANTTER, HELL, B. 13, 1166). 100 ccm wäßr. Lösung enthalten bei 0° 0,08, bei 20° 0,16, bei 50° 0,98 und bei 65° 2,22 Tle. Korksäure (LAMOUROUX, C. r. 128, 999). Lösungswärme: MASSOL, Bl. [3] 17, 745. 100 Tle.

Äther lösen bei 15° 0,809 Tle. Säure (GA., H., B. 14, 1549). Fast unlöslich in Chloroform. — Molekulare Verbrennungswärme: 988,6 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 23, 199), bei konstantem Volum: 982,8 Cal., bei konstantem Druck: 983,7 Cal. (STOHMANN, KLEBER, J. pr. [2] 45, 488). — Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 8, 331. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  bei 25°:  $2,58 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 283),  $3,11 \times 10^{-5}$  (BETHMANN, Ph. Ch. 5, 401),  $2,99 \times 10^{-5}$  (SMITH, Ph. Ch. 25, 196),  $3,04 \times 10^{-5}$  (VOERMAN, R. 23, 278). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe  $k_2$  bei 100°:  $2,5 \times 10^{-6}$  (SMITH, Ph. Ch. 25, 220), bei 25°:  $3,3 \times 10^{-6}$  (?) (WEGSCHEIDER, M. 23, 625, 635),  $2,8 \times 10^{-6}$  (CHANDLER, Am. Soc. 30, 713). Neutralisationswärme: MASSOL, Bl. [3] 17, 745.

Elektrolyse des Dikaliumsalzes in wäßriger Lösung: VANZETTI, R. A. L. [5] 16 II, 82, 139; G. 37 II, 390. Chlorierung: BAUER, GRÖGER, M. 1, 510. Mischt man Korksäure mit überschüssigem wasserfreiem Ätzbaryt, rührt dann mit Wasser zum Teig an und unterwirft die hierbei erhaltene feste Masse nach dem Pulvern der Destillation, so geht nach dem anfänglichen Entweichen von Wasser bei Dunkelrotglut ein Öl über, aus dem sich n-Hexan isolieren läßt (DALE, A. 132, 245; vgl. RICHE, A. 113, 105). Korksäure zerfällt beim Destillieren mit gelöschem Kalk in  $\text{CO}_2$ , Wasser und Suberon  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$  (BOUSSINGAULT, A. 19, 308; TILLEY, A. 39, 166); daneben entsteht nach DALE und SCHORLEMMER (A. 199, 147) stets etwas n-Hexan, nach MARKOWNIKOW (H. 25, 562) neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen etwas Benzol. Geht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Korksäureanhydrid über, welches bei der Destillation unter normalem Druck Suberon liefert (BLANC, Bl. [4] 3, 779).

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Tafeln (ARPF, C. 1865, 213; Z. 1865, 300). Blättchen (GANTTER, HELL, B. 13, 1166). 100 Tle. Wasser lösen bei 25° 37,83 Tle. Salz (G., H.). Verliert bei 110° allmählich alles Ammoniak (G., H.). —  $\text{NaC}_8\text{H}_{11}\text{O}_4$ . Nadeln (A.). —  $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Undeutlich krystallinisch (A.). 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 49,91 Tle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Nadeln und Blätter (A.). 100 Tle. Wasser von 14° lösen 84,66 Tle. Salz (G., H.). —  $\text{CuC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Blaugrün (A.). Geht bei längerem Stehen unter Wasser in ein ultramarinblaues Salz von der Zusammensetzung  $\text{CuC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  über (G., H.). 100 Tle. Wasser von 16° lösen 0,024 Tle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Pulveriger Niederschlag (A.). 100 Tle. Wasser von 8° lösen 0,0075 Tle. Salz (G., H.). —  $\text{MgC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (A.). 100 Tle. Wasser von 20° lösen 13,54 Tle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $\text{CaC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver (A.). 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 0,62 Tle. und bei Siedehitze 0,423 Tle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $\text{SrC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Krystallpulver (A.). 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 2,9 Tle. und bei Siedehitze 1,9 Tle. Salz (G., H.). —  $\text{BaC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Krystallinisch (A.). 100 Tle. Wasser lösen bei 7,5° 2,19 Tle. und bei Siedehitze 1,8 Tle. Salz (G., H.). —  $\text{ZnC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Krystallinischer Niederschlag (A.). 100 Tle. Wasser von 14° lösen 0,041 Tle. Salz (G., H.). —  $\text{CdC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. 100 Tle. Wasser von 17° lösen 0,080 Tle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $\text{HgC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Grobkrystallinischer Niederschlag. 100 Tle. Wasser von 7,5° lösen 0,012 Tle. Salz (G., H.). —  $\text{OAl}_2(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_2$ . Niederschlag. 100 Tle. Wasser von 6,5° lösen 0,0094 Tle. Salz (G., H.). —  $\text{PbC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Krystallinischer Niederschlag (A.). 100 Tle. Wasser von 16° lösen 0,008 Tle. Salz (G., H.). —  $\text{PbC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 + 2\text{PbO}$ . Pulver (A.). —  $\text{Mn}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Hellrote Tafeln (A.). Schwach rötliche Blättchen. 100 Tle. Wasser von 13° lösen 1,08 Tle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $\text{OF}_4(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4)_5$ . Hellrotbrauner Niederschlag. 100 Tle. Wasser von 9° lösen 0,0015 Tle. Salz (G., H.). —  $\text{CoC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Krystallisiert beim Eindunsten der wäßr. Lösung im Vakuum in blaßroten Blättchen mit 4 Mol. Wasser (G., H.). Dieses Salz geht beim Trocknen bei 110° in das tiefblauviolette wasserfreie Salz über, das auch beim Eindampfen der wäßr. Lösung auf dem Wasserbade erhalten wird. In Berührung mit Wasser gibt das wasserfreie Salz ein purpurrotes Salz mit 2 Mol. Wasser, das auch durch Fällen einer nicht zu verdünnten Kobaltoxydulsalzlösung mit korksäurem Natrium bei gelindem Erwärmen erhalten wird. 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 1,16, bei 18° 1,98 und in der Siedehitze 0,85 Tle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $\text{NiC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Apfelgrüne Krusten. 100 Tle. Wasser lösen bei 7,5° 0,791 Tle., bei 18° 1,26 Tle. wasserfreies Salz (G., H.).

Dimethylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Korksäure, Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (LAURENT, A. 28, 260). Aus Korksäuredichlorid und Methylalkohol (H. MEYER, M. 22, 421). — Öl. Kp: 268° (H. M.).  $D_{18}^{25}$ : 1,014 (L.). — Liefert beim Erhitzen mit Natrium und absolutem Alkohol Octandiol-(1.8) (BOUVEAULT, BLANC, C. r. 187, 329; Bl. [3] 31, 1204).

Diäthylester  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des Glutarsäuremonoäthylesters (CRUM BROWN, WALKER, A. 261, 119). — Darst. Man digeriert 3 Tle. Korksäure mit 5 Tln. Alkohol und 5 Tln. konz. Schwefelsäure (GANTTER, HELL, B. 13, 1170). — Flüssig. Kp: 282–286°;  $K_{p_{220}}$ : 251° bis 253° (korr.);  $D_{18}^{25}$ : 0,98516;  $D_{20}^{25}$ : 0,97826 (PERKIN, Soc. 45, 517). Magnetische Rotation:

PERKIN, *Soc.* 45, 576. — Wird von wäßr. Ammoniak sehr langsam angegriffen (G., H.). Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, *B.* 31, 1846. Durch Einw. von Natriumäthylat entsteht ein öliges Ester, der mit Eisenchlorid in Alkohol eine tiefblaue Färbung gibt und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Kohlensäure-Abspaltung Suberon liefert (DIECKMANN, *A.* 317, 49).

**Di-akt.-amylester** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{16}H_{34}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ .  $D_4^{20}$ : 0,9395 (WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 13). Drehungsvermögen: WALDEN: *JK.* 30, 767; *C.* 1899 I, 327. Rotationsdispersion: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 13.

**Anhydrid**  $C_8H_{12}O_3 = \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \end{array} O$  (?) s. Syst. No. 2475.

**Dichlorid, Suberylchlorid**  $C_8H_{12}O_2Cl_2 = ClOC \cdot [CH_2]_6 \cdot COCl$ . *B.* Aus Korksäure und Phosphorpentachlorid (ÉTAIX, *A. ch.* [7] 9, 386). Durch Einw. von Thionylchlorid auf Korksäure (H. MEYER, *M.* 22, 421) bei 50° und schließlich bei 70° (BLAISE, KÖHLER, *Bl.* [4] 5, 690). — Flüssig.  $Kp_{15}$ : 162–163° (E.).  $Kp_{12}$ : 143–147° (B., K.).

**Monoamid, Suberamidsäure**  $C_8H_{11}O_3N = HO_2C \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Neben Korksäurediamid beim Einleiten von Ammoniak in eine Benzollösung von Korksäureanhydrid (ÉTAIX, *A. ch.* [7] 9, 393). — Krystalle (aus Wasser).  $F$ : 125–127°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Diamid, Suberamid**  $C_8H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Korksäure mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Rhodanammonium auf 155–160° (SSOLONINA, *JK.* 28, 557). Aus Korksäuredichlorid und Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2350). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Benzollösung von Korksäureanhydrid, neben Korksäuremonoamid (ÉTAIX, *A. ch.* [7] 9, 393). Aus Korksäurediazid und alkoholischem Ammoniak (CURTIUS, CLEMM, *J. pr.* [2] 62, 201). — Krystalle (aus Alkohol oder Wasser).  $F$ : 216° (E.; CÜ., CL.), 216–217° (A.). Löslich in ca. 1170 Tln. Wasser bei 18° (Ss.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (Ss.). — Natriumhypobromit erzeugt 1,6-Diaminohexan (Ss.). Durch Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lösung entsteht Octandiol-(1,8) (SCHEUBLE, LÖBL, *M.* 25, 345).

**Dinitril**  $C_8H_{12}N_2 = NC \cdot [CH_2]_6 \cdot CN$ . *B.* Durch Kochen von 34 g 1,6-Dijodhexan, 18 g Kaliumcyanid und 50 g 90%igem Alkohol (HAMONET, *C. r.* 136, 246). — Flüssigkeit. Erstarrt in einer Eis-Kochsalzmischung zu Nadeln vom Schmelzpunkt  $-3,5^\circ$ .  $Kp_{15}$ : 185°.  $D_{18}^{20}$ : 0,954.

**Dihydrazid**  $C_8H_{10}O_2N_4 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Korksäurediäthylester in  $2\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. nahezu siedendes Hydrazinhydrat (CURTIUS, CLEMM, *B.* 29, 1166; *J. pr.* [2] 62, 198). — Blätter (aus verdünntem Alkohol).  $F$ : 185–186°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Mit salpetriger Säure entsteht Korksäurediazid (s. u.).

**Diazid**  $C_8H_{10}O_2N_6 = N_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot N_3$ . *B.* Aus dem Korksäuredihydrazid (s. o.) durch Natriumnitrit in verdünnter Essigsäure (CURTIUS, CLEMM, *B.* 29, 1166; *J. pr.* [2] 62, 200). — Krystalle (aus Äther).  $F$ : 25°. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol und Aceton. — Zersetzt sich beim Aufbewahren. Verpufft beim Erhitzen. Liefert mit Wasser Hexamethylenharnstoff, mit alkoholischem Ammoniak Korksäurediamid und mit Alkohol Hexamethylenurethan.

**$\alpha$ -Brom-korksäure**  $C_8H_{13}O_4Br = HO_2C \cdot CHBr \cdot [CH_2]_6 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben  $\alpha\alpha'$ -Dibromkorksäure bei der Einw. von Brom auf Korksäure in Gegenwart von rotem Phosphor (GANTTER, HELL, *B.* 15, 145; HELL, REMPEL, *B.* 18, 813). — Scheidet sich aus konz. heißer wäßr. Lösung ölig ab und erstarrt erst beim Umrühren krystallinisch (G., H.; H., R.). Krusten (aus Äther) (G., H.).  $F$ : 100–101° (H., R.). Wenig löslich in kaltem Wasser (H., R.). Löst sich in jedem Verhältnis in Wasser von 60–70° (G., H.). Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform, schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin (H., R.). — Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge entstehen Oxykorksäure und deren Äthyläthersäure (H., R.). Mit Kaliumcyanid entsteht ein Nitril, das beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Korksäure regeneriert (G., H.).

**$\alpha\alpha'$ -Dibrom-korksäure**  $C_8H_{11}O_4Br_2 = HO_2C \cdot CHBr \cdot [CH_2]_4 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Bromieren von Korksäure in Gegenwart von rotem Phosphor (GANTTER, HELL, *B.* 15, 149; HELL, REMPEL, *B.* 18, 814). — Prismen (aus Wasser).  $F$ : 173° (H., R.). In Chloroform, Benzol, Ligroin und in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und Äther (H.,

R.). — Gibt mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  eine schwer krystallisierbare Säure (G., H.). Mit alkoholischer Kalilauge entstehen Diäthoxykorksäure und Subercolsäure  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$  (s. u.) (H., R., B. 18, 818). Beim Erhitzen mit konz. Ammoniak und Ammoniumcarbonat auf  $120^\circ$  entsteht  $\alpha,\alpha'$ -Diaminokorksäure (NEUBERG, NEIMANN, H. 45, 98).

Subercolsäure  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ . B. Entsteht neben Diäthoxykorksäure beim Kochen von  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-korksäure mit alkoholischer Kalilauge (HELL, REMPEL, B. 18, 820). — Pulver. Sublimiert bei  $225-230^\circ$  unter teilweiser Zersetzung und ohne zu schmelzen. — Nimmt direkt Brom auf. —  $\text{MgC}_8\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{CaC}_8\text{H}_8\text{O}_4$ . —  $\text{BaC}_8\text{H}_8\text{O}_4$ . Blätter. —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ . Niederschlag.

$\alpha,\alpha'$ -Dibrom-korksäure-diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CHBr} \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Bromieren der Korksäure und Umsetzung des Rohbromids mit Alkohol (WILLSTÄTTER, B. 28, 665). — Öl.  $\text{Kp}_{26}$ :  $233-236^\circ$  (korr.). — Mit Natriumäthylat entstehen Diäthoxykorksäure und wenig Dioxykorksäure.

2. 2-Methyl-heptandisäure, n-Hexan- $\alpha,\epsilon$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl-pimelinsäure  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Verscifen der Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit 1 Vol. konz. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser (ZELINSKY, GENEROSOW, B. 29, 730). Bei der Reduktion von o-Kresotinsäure oder besser Dibrom-o-Kresotinsäure mit Natrium und Amylalkohol (EINHORN, EHRET, A. 295, 175; D. R. P. 90556; C. 1897 I, 1006). Bei der Reduktion von  $\alpha$ -Oxy-uvitinsäure (EINHORN, EHRET, A. 295, 175). Bei der Oxydation von Isocampher durch Permanganat, Chromsäure oder Salpetersäure (ANGELI, RIMINI, G. 26 II, 34, 517). Beim Kochen von 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit methylalkoholischer Kalilauge (DIECKMANN, A. 317, 108). — Krystallinisch. F:  $57-58^\circ$  (Z., G.).  $\text{Kp}_{15}$ :  $223^\circ$  bis  $224^\circ$  (Z., G.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei  $25^\circ$ :  $3,15 \times 10^{-5}$  (Z., G.). — Beim Destillieren mit Ätzkalk entsteht 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (Z., G.). —  $\text{CaC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Wird aus der konz. Lösung durch absoluten Alkohol gefällt (E., E.).

Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Kochen von 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester in Alkohol mit Natriumäthylat (DIECKMANN, B. 33, 2683; A. 317, 108). Aus  $\alpha$ -Methyl-pimelinsäure, Alkohol und konz. Schwefelsäure (EINHORN, EHRET, A. 295, 178). — Öl.  $\text{Kp}_{23}$ :  $132-137^\circ$  (E., E.).  $\text{Kp}_{12}$ :  $140^\circ$  (D.). — Liefert bei der Einw. von Natrium den (nicht rein erhaltenen) 1-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester (D., A. 317, 108).

3. 2-Methylsäure-heptansäure-(1), Hexan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, n-Amylmalonsäure  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Durch Kochen von  $\alpha$ -Brom-önanthsäureäthylester mit Kaliumcyanid und wäbrigem Alkohol und Zerlegen des Produktes mit Kalilauge (HELL, SCHÜLE, B. 18, 626). — Prismen. F:  $82^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Zerfällt bei  $140^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Önanthsäure. —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Flockiger Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen bei  $180^\circ$  0,089 Tle. Salz. —  $\text{CaC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Krystallpulver. 100 Tle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  0,044 Tle. Salz. —  $\text{SrC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  0,091 Tle. und bei  $100^\circ$  0,074 Tle. Salz. —  $\text{BaC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Krystallinische Flocken. 100 Tle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  0,603 Tle. und bei  $100^\circ$  0,66 Tle. Salz. —  $\text{CdC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  0,0173 Tle. Salz. —  $\text{PbC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Feinkörniger Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  0,008 Tle. Salz.

4. 3-Methyl-heptandisäure,  $\beta$ -Methyl-pentan- $\alpha,\epsilon$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Methyl-pimelinsäure  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Reduktion von Dibrom-m-kresotinsäure mit Natrium und Amylalkohol (EINHORN, EHRET, A. 295, 180; D. R. P. 90556; C. 1897 I, 1006). — Krystallinisch. F:  $48-50^\circ$ . Unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol usw., außer in Ligroin. — Beim Erhitzen mit Kalk entsteht 1-Methyl-cyclohexanon-(3). —  $\text{CaC}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Blättchen.

Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Öl.  $\text{Kp}_{25}$ :  $155-160^\circ$  (E., E., A. 295, 180). — Gibt bei der Einw. von Natrium ein Gemisch von 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester und 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(2)-äthylester (E., KLAGES, B. 34, 3793).

5. 3-Methylsäure-heptansäure-(1), Hexan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, Butylbernsteinsäure  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Reduktion von Propylitaconsäure mit Natriumamalgam (FITTIG, SCHMIDT, A. 256, 107). Durch Reduktion von Butylmaleinsäure oder Butylfumarsäure mit Natriumamalgam (FITTIG, FICHTLER, A. 304, 254). — Krystallwarzen (aus Wasser). F:  $81^\circ$  (F., S.).

6. **3-Methylsäure-heptansäure-(7), Hexan- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl-adipinsäure**  $C_8H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3,3-Dimethylsäure-heptansäure-(7) durch Destillation im Vakuum (MONTMARTINI, G. 26 II, 285) oder durch Erhitzen auf 170–210° (LEAN, LEES, Soc. 71, 1067). Beim Kochen der  $\delta$ -Cyan- $\delta$ -anthensäure (s. u.) mit wäbr. Kalilauge (BEST, THORPE, Soc. 95, 713). — Krystalle. F: 48° (MELLOR, Soc. 79, 131), 48–50° (L., L.), 49° (B., TH.). Kp<sub>20</sub>: 225–226° (Mo.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 24,2°:  $4,15 \times 10^{-5}$  (ME., Soc. 79, 131). — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Bernsteinsäure (Mo.).

**3-Mononitril,  $\delta$ -Cyan- $\delta$ -anthensäure**  $C_8H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifen von 1-Äthyl-1-cyan-cyclopentanon-(2) mit alkoholischer Kalilauge (BEST, THORPE, Soc. 95, 713). — Zähes Öl. —  $AgC_8H_{12}O_2N$ . Krystallinischer Niederschlag.

7. **4-Methyl-heptandisäure,  $\gamma$ -Methyl-pentan- $\alpha,\epsilon$ -dicarbonsäure,  $\gamma$ -Methyl-pimelinsäure**  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Bei der Reduktion von Dibrom-p-kresotinsäure mit Natrium und Amylalkohol (EINHORN, EHRER, A. 295, 185; D. R. P. 90556; C. 1897 I, 1006). — F: 56–57°. Leicht löslich in Alkohol usw. Destilliert unzersetzt. — Liefert bei der Destillation mit Kalk 1-Methyl-cyclohexanon-(4). —  $CaC_8H_{12}O_4$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

**Diäthylester**  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Gelbliches Öl. Kp<sub>31</sub>: 160–167° (EL., EH., A. 295, 185).

8. **4-Methylsäure-heptansäure, Hexan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Propyl-glutarsäure**  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung von Hexan- $\alpha,\gamma$ -tricarbonsäuretriäthylester mit siedender Salzsäure (MELLOR, Soc. 79, 129). — Krystalle (aus Wasser). F: 66–68°. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 24,4°:  $5,86 \times 10^{-5}$ .

9. **2,2-Dimethyl-hexandisäure,  $\delta$ -Methyl-pentan- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-adipinsäure**  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (s. auch S. 701, No. 21). Zur Konstitution vgl.: TIEMANN, B. 33, 3707. — B. Aus Geronensäure  $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (Syst. No. 281) durch NaBrO (TIEMANN, B. 31, 860; RUPE, LIECHTENHAN, B. 41, 1284). In geringer Menge neben  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutarsäure bei der Oxydation des gewöhnlichen Ions (TIEMANN, B. 31, 859, 862) oder des  $\beta$ -Ions mit Kaliumpermanganat (TIEMANN, B. 31, 873). Beim Erhitzen von 2,2-Dimethyl-5-methylsäure-hexandisäure auf 180–200° (BLANC, Bl. [3] 23, 279; 33, 893; C. r. 139, 67). Man kocht den Triäthylester der 2,2-Dimethyl-5-methylsäure-hexandisäure mit Salzsäure, dampft die erhaltene Lösung zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand auf 180–190° (BL., C. r. 142, 1085; Bl. [4] 3, 287). Durch Erhitzen des Lactons

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} CO \text{---} O \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array}$$

im geschlossenen Rohr auf 270° und Verseifen des Kondensationsproduktes mit wäbr. Kalilauge (BL., C. r. 138, 580; Bl. [3] 33, 889). — Krystalle (aus Ligroin und Benzol oder aus Wasser). Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 87–88° (T., B. 31, 873; BL., Bl. [3] 23, 280), 89–90° (CROSSLEY, RENOUE, Soc. 89, 1555). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (T., B. 31, 860). Ist in Wasser, das mit Chlorwasserstoffgas gesättigt ist, weniger löslich als die  $\beta,\beta$ -Dimethyl-adipinsäure (C., R., Soc. 89, 1553). — Gibt bei der Oxydation  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutarsäure (T., B. 31, 860). Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht ein Anhydrid  $C_8H_{12}O_3$  (BL., Bl. [3] 33, 893). Gibt mit Resorcin und konz. Schwefelsäure eine braunrote Lösung, die sich auf Zusatz von Natronlauge himbeerrot färbt und grün fluoresciert (C., R., Soc. 89, 1555). —  $Ag_2C_8H_{12}O_4$  (BL., Bl. [3] 23, 279). — Kupfersalz. Schwer löslich (T., B. 31, 860).

**Diäthylester**  $C_{12}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Kp<sub>18</sub>: 148° (BLANC, C. r. 146, 77).

10. **2-Methyl-2-methylsäure-hexansäure-(1), Hexan- $\beta,\beta$ -dicarbonsäure, Methyl-butyl-malonsäure**  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Durch Verseifen des Dimethyl- oder Diäthylesters (RASETTI, Bl. [3] 33, 688). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 99–101°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. —  $CuC_8H_{12}O_4 + 1/2 H_2O$ . Blaues Krystallpulver. —  $BaC_8H_{12}O_4 + H_2O$ .

**Dimethylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus n-Butyljodid und der Natriumverbindung des Methylmalonsäuredimethylesters (RASETTI, Bl. [3] 33, 688). — Kp: 219–221°.

**Diäthylester**  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus *n*-Butyljodid und der Natriumverbindung des Methylmalonsäurediäthylesters (RASETTI, *Bl.* [3] 33, 687). — Kp: 235,5–237,5°.

**11. 2,3-Dimethyl-hexandisäure,  $\gamma$ -Methyl-pentan- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-adipinsäure**  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von 2,3-Dimethyl-2-methylsäure-hexandisäure auf 200° (NOYES, COX, *Am. Soc.* 25, 1096). — Öl. —  $Ag_2C_8H_{12}O_4$ .

**12. 2-Methyl-3-methylsäure-hexansäure-(1), Hexan- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl-bernsteinsäure**  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

a) Hochschmelzende Form, „trans- $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl-bernsteinsäure“  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen des aus Natriumpropylmalonester und  $\alpha$ -Brom-propionsäureester entstehenden Esters  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit einer konz. Lösung von Natriumhydroxyd (TSCHUGAJEW, SCHLOESINGER, *Ze.* 36, 1264; *C.* 1905 I, 536). Entsteht neben der niedrigschmelzenden Form, wenn man  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester mit alkoholischer Kalilauge verseift und das Reaktionsprodukt mit 50%iger Schwefelsäure kocht; man destilliert das hierbei erhaltene Gemisch der beiden stereoisomeren Säuren mit Wasserdampf, wobei das Anhydrid der niedrigschmelzenden Säure übergeht (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 77, 1302). Bei der Reduktion des Methylpropylmaleinsäureanhydrids mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbade, sowie mit Natrium- oder Aluminiumamalgam in saurer Lösung (KÜSTER, HAAS, *A.* 346, 21). Bei der Reduktion des Methylpropylmaleinsäureanhydrids mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, neben geringen Mengen der niedrigschmelzenden Säure (KÜSTER, *H.* 55, 513). Beim Erhitzen der niedrigschmelzenden  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl-bernsteinsäure mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr (B., Sr.). — Nadeln. F: 156–157° (TSCH., SCH.), 158–160° (B., Sr.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen (TSCH., SCH.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser, weniger in kaltem Wasser und Chloroform; unlöslich in Benzol (K., H.). In Wasser weniger löslich als die niedrigschmelzende Säure (B., Sr.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ :  $3,35 \times 10^{-4}$  (B., Sr.). — Geht beim Kochen teilweise in die niedrigschmelzende Säure über (K., H. 55, 514). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180° erfolgt vollständige Umwandlung in das Anhydrid der niedrigschmelzenden Säure (B., Sr.). Gibt beim allmählichen Eintragen in heißes Acetylchlorid ein flüssiges Anhydrid, das mit Wasser die hochschmelzende Säure zurückbildet (B., Sr.). Liefert eine Anilsäure vom Schmelzpunkt 166–167° (B., Sr.). —  $Ag_2C_8H_{12}O_4$  (B., Sr.).

b) Niedrigschmelzende Form, „cis- $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl-bernsteinsäure“  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen der hochschmelzenden  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl-bernsteinsäure (KÜSTER, *H.* 55, 514). Das Anhydrid der niedrigschmelzenden  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl-bernsteinsäure entsteht beim Erhitzen der hochschmelzenden Säure mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 77, 1303). Weitere Bildungsweisen der niedrigschmelzenden  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl-bernsteinsäure s. bei der hochschmelzenden Säure. — Krystalle (aus Benzol). F: 92–93° (B., Sr.; K.). Leicht löslich in Wasser (B., Sr.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ :  $2,71 \times 10^{-4}$  (B., Sr.). — Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr teilweise in die hochschmelzende Säure über (B., Sr.). Gibt ein flüssiges Anhydrid und eine Anilsäure vom Schmelzpunkt 82–84° (B., Sr.). —  $Ag_2C_8H_{12}O_4$  (B., Sr.).

**13. 2-Methyl-3-methylsäure-hexansäure-(6),  $\delta$ -Methyl-pentan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Isopropyl-glutarsäure**  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) **Aktive  $\alpha$ -Isopropyl-glutarsäure aus aktivem 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(2)**  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation des (aus Benzylidenmenthon erhältlichen) optisch aktiven 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanons-(2) mittels siedender 25%iger Salpetersäure (MARTINE, *A. ch.* [8] 3, 95). — Farblose Krystalle. F: 94–95° (M.). Ist schwach rechtsdrehend (BLANC, Priv.-Mitteilung; vgl. *Bl.*, *Bl.* [3] 33, 905).

b) **Aktive  $\alpha$ -Isopropyl-glutarsäure aus aktiver  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -isopropyl-adipinsäure**  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (unbestimmt, ob optisch

identisch mit der sub a aufgeführten Säure). *B.* Durch Oxydation von aktiver  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -isopropyl-adipinsäure (aus Eucalyptus-Phellandren) mit Bleisuperoxyd (SEMMLER, *B.* 36, 1751). — *F.*: 94–95°.

c) *Inaktive  $\alpha$ -Isopropyl-glutarsäure*  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von  $\delta$ -Methyl-pentan- $\alpha\gamma\gamma$ -tricarbonsäure  $(CH_3)_3CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (PERKIN, *Soc.* 69, 1495). Entsteht neben  $\beta$ -Isopropyl-glutarsäure, wenn man Isopropylbernsteinsäureanhydrid mit Natrium und absolutem Alkohol reduziert, das so entstehende Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isopropyl-butyrolacton mit Kaliumcyanid erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Kalilauge verseift (BLANC, *Bl.* [3] 33, 904). — Prismen (aus heißem Wasser). *F.*: 94–95° (P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, ziemlich leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroläther (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 24,4°:  $5,55 \times 10^{-5}$  (MELLOR, *Soc.* 79, 129). —  $Ag_2C_8H_{12}O_4$  (P.).

Diäthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus inaktiver  $\alpha$ -Isopropyl-glutarsäure und absolutem Alkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* 69, 1496). — Flüssig.  $Kp_{45}$ : 158–160°.

d) *Präparate von  $\alpha$ -Isopropyl-glutarsäure, die der Herkunft nach optisch aktiv sein könnten, deren optisches Verhalten aber nicht festgestellt ist.*

$\alpha$ -Isopropyl-glutarsäure aus Isocampher  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Schütteln von Isocampher, verteilt in kalihaltigem Wasser, mit Permanganatlösung (ANGELI, RIMINI, *G.* 26 II, 42, 517; *C.* 1897 I, 417; RIMINI, *R. A. L.* [5] 9 I, 161). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 96°. Elektrolytische Dissoziationskonstante *k*:  $5,25 \times 10^{-5}$ . — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Bernsteinsäure.

$\alpha$ -Isopropyl-glutarsäure aus Dihydropulegenon  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von Natriumhypobromit auf die  $\alpha$ -Isopropyl- $\gamma$ -aceto-buttersäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , welche bei der Oxydation von Dihydropulegenon  $C_8H_{14}O$  mit Permanganat entsteht (WALLACH, COLLMANN, THEDE, *A.* 327, 139). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 94–95°. Leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2C_8H_{12}O_4$ .

$\alpha$ -Isopropyl-glutarsäure aus Dihydrocamphoketon  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von Dihydrocamphoketon  $C_8H_{14}O$  (aus Camphersäure) mit Salpetersäure (CROSSLEY, PERKIN, *Soc.* 73, 30). — Krystalle. *F.*: 94°.

$\alpha$ -Isopropyl-glutarsäure aus Dihydrocampherphoron  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation der durch Abbau von Dihydrocampherphoron  $C_8H_{14}O$  (aus Campherphoron) mit Permanganat entstehenden  $\alpha$ -Isopropyl- $\gamma$ -aceto-buttersäure mittels Natriumhypobromits (SEMMLER, *B.* 37, 239). — Krystalle. *F.*: 95° (S.).

$\alpha$ -Isopropyl-glutarsäure aus Buccocampher  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von Natriumhypobromit auf die  $\alpha$ -Isopropyl- $\gamma$ -aceto-buttersäure, welche bei der Oxydation des Buccocamphers mit Ozon entsteht (SEMMLER, MC KENZIE, *B.* 39, 1164). — *F.*: 94–95°;  $Kp_{10}$ : 202–205°. —  $Ag_2C_8H_{12}O_4$ . In Wasser schwer löslich.

14. *2,4-Dimethyl-hexandisäure,  $\beta$ -Methyl-pentan- $\alpha\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-adipinsäure*  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Rechtsdrehende Form  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Verseifen des rechtsdrehenden 1,4-Dimethyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylesters, zuerst mittels Natriumäthylats bei 170°, darauf mittels Kalilauge (HALLER, DESFONTAINES, *C. r.* 140, 1206; vgl. DESFONTAINES, *C. r.* 138, 210). — *F.*: 80°;  $Kp_{18}$ : 214–216°;  $[\alpha]_D$ : +4°44' (0,2111 g Substanz, gelöst in 10 ccm Alkohol) (H., D.).

15. *4-Methyl-2-methylsäure-hexansäure-(1),  $\gamma$ -Methyl-pentan- $\alpha\alpha$ -dicarbonsäure*  $C_8H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . Aktive Form, akt.-Amylmalonsäure  $C_8H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Diäthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .  $D_n^D$ : 0,9665; Rotationsdispersion: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 11.

16. *2-Methyl-4-methylsäure-hexansäure-(1), Hexan- $\beta\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyl-glutarsäure*  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl.: BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 3410; *B.* 24, 1053; sowie ferner: B., WALDEN, *B.* 23, 1950; W., *Ph. Ch.* 8, 488. Existiert in zwei diastereoisomeren Formen.

**B.** Beide Formen entstehen nebeneinander, wenn man den Triäthylester der 2-Methyl-4:4-dimethylsäure-hexansäure-(1) mit alkoholischer Kalilauge verseift und aus der erhaltenen Tricarbonsäure Kohlendioxyd abspaltet (BRISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 652; *B.*, *B.* 24, 1053). Beide Formen werden erhalten, wenn man den Tetraäthylester der 2-Methyl-2,4,4-trimethylsäure-hexansäure-(1) mit alkoholischer Kalilauge verseift und aus der erhaltenen Tetracarbonsäure Kohlendioxyd abspaltet (*B.*, *B.* 24, 1056). Man trennt die beiden Säuren durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser (*B.*, *M.*, *B.* 23, 652; *B.*, *B.* 24, 1054).

a) Hochschmelzende  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyl-glutarsäure, Paramethyläthyl-glutarsäure  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . Feine Nadelchen (aus Wasser). *F*: 105° (*B.*, *M.*, *B.* 23, 652; *B.*, *B.* 24, 1054). Sehr leicht löslich in den meisten Solvenzien, weniger in kaltem Wasser und Ligroin, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Xylol, sonst leicht löslich. Ist in Wasser etwas schwerer löslich als die niedrigschmelzende Form (*B.*, *B.* 24, 1054). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 25°:  $5,9 \times 10^{-5}$  (*B.*, *W.*, *B.* 23, 1956).

b) Niedrigschmelzende  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyl-glutarsäure, Mesomethyläthyl-glutarsäure  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Wasser). *F*: 61° (*B.*, *B.* 24, 1054). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 25°:  $5,7 \times 10^{-5}$  (*B.*, *W.*, *B.* 23, 1956),  $5,6 \times 10^{-5}$  (*W.*, *Ph. Ch.* 8, 488).

**17. 2-Methyl-4-methylsäure-hexansäure-(6),  $\delta$ -Methyl-pentan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, Isobutylbernsteinsäure**  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . **B.** Durch Hydrolyse von Acetylisobutylbernsteinsäurediäthylester mit verdünnter Salzsäure (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* 73, 50). Durch Einw. von Monochloressigsäureäthylester auf Natrium-Isobutylmalonsäureester, Verseifung und  $CO_2$ -Abspaltung (*B.*, *P.*, *Soc.* 73, 63). Aus Isobutylävlinsäure durch Oxydation mit Kaliumhypobromit (*B.*, *P.*, *Soc.* 73, 52). Durch Reduktion von Isobutylfumarsäure mit Zink und verd. Schwefelsäure (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 494; WALDEN, *B.* 24, 2037, 2038). Aus Isopropylitaconsäure, Isobutylmaleinsäure oder Isobutylfumarsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (FITTIG, BURWELL, *A.* 304, 270). Durch Erwärmen von Isobutyläthyltricarbonsäure auf 160° (FITTIG, THRON, *A.* 304, 285; HJELT, *B.* 32, 529). — Rhombische (STUBER, *A.* 304, 271) Krystalle. *F*: 103–104° (*D.*), 107–108° (*F.*, *B.*), 109° (*B.*, *P.*), 105° (aus Benzol), 107° (aus Wasser) (*Hj.*). Leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol, schwer in Chloroform. Verliert bei 150° Wasser (*B.*, *P.*). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 25°:  $8,82 \times 10^{-5}$  (WALDEN, *B.* 24, 2037). — Durch Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht Isopropylisoparaconsäure (*F.*, *B.*). — Das Anhydrid ist flüssig (*Hj.*). —  $CaC_8H_{12}O_4$ . Schwer löslich. —  $BaC_8H_{12}O_4$ . Leicht löslich (*Hj.*).

**18. 2,5-Dimethyl-hexandisäure, Hexan- $\beta,\epsilon$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-adipinsäure**  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Existiert in zwei diastereoisomeren Formen.

**B.** Beide Formen werden nach den folgenden Verfahren nebeneinander erhalten: Man erhitzt festes oder flüssiges 2,5-Dibrom-hexan mit Kaliumcyanid in wäbr.-alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° und verseift das Reaktionsprodukt durch Kochen mit 20%iger alkoholischer Kalilauge (MOHR, *B.* 34, 808). Beim Erhitzen von 2,5-Dimethyl-2,5-dimethylsäure-hexandisäure auf 180° (KITZING, *B.* 27, 1580) oder beim Erhitzen des Tetraäthylesters dieser Säure mit verdünnter Schwefelsäure (LEAN, *Soc.* 65, 1005). Beim Kochen von  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-adipinsäure-diäthylester mit verdünnter Schwefelsäure (ZELINSKY, *B.* 24, 3998). Beim Kochen von 1,3-Dimethyl-1-cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester mit alkoholischer Kalilauge entsteht in überwiegender Menge die hochschmelzende Säure neben sehr geringen Mengen der niedrigschmelzenden (BEST, THORPE, *Soc.* 95, 707). — Zur Trennung der beiden Säuren kann die fraktionierte Krystallisation des Gemisches aus Wasser dienen; hierbei scheidet sich im wesentlichen die hochschmelzende Säure zuerst aus (ZELINSKY, *B.* 24, 3999). Oder man zieht das Gemisch mit einer ungenügenden Menge kalten Wassers oder Äthers aus, wobei hauptsächlich die niedrigschmelzende Säure in Lösung geht (MOHR, *B.* 34, 811). Oder man trennt durch fraktionierte Fällungen aus der ätherischen Lösung mit hochsiedendem Petroläther (MOHR, *B.* 34, 811).

a) Hochschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-adipinsäure  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *Bildung aus der niedrigschmelzenden Form*: Beim Erhitzen der niedrigschmelzenden Form mit Wasser oder mit Wasser und etwas Ammoniak im geschlossenen Rohr (MOHR, *B.* 34, 813). Beim Erhitzen mit Wasser und Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° (ZELINSKY, *B.* 24, 4004). — Prismen (aus Wasser) (*B.*, *Th.*). Kristallographisches: *Z.*, *B.* 24, 4001. *F*: 140–141°; *Kp*: 320–322° (*Z.*, *B.* 24, 4001). 100 Tle.

Wasser lösen bei 22° 0,5664 Tle. Säure (Z.). Schwer löslich in Äther und Chloroform (Z.). — Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  bei 25°:  $4,2 \times 10^{-5}$  (Z., B. 24, 4002). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe  $k_2$  bei 25°:  $1,7 \times 10^{-6}$  (SMITH, Ph. Ch. 25, 238). Geht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr mit Wasser oder mit Wasser und geringen Mengen Basen, wie Ammoniak, Piperidin, Anilin, teilweise in die niedrigschmelzende Form über (MOHR, B. 34, 813). —  $Ag_2C_8H_{12}O_4$ . Krystallinisch (Z., B. 24, 4000).

b) Niedrigschmelzende  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-adipinsäure  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Bildung aus der hochschmelzenden Form: Beim Erhitzen der hochschmelzenden Form mit Wasser oder mit Wasser und geringen Mengen Basen, wie Ammoniak, Piperidin, Anilin im geschlossenen Rohr (MOHR, B. 34, 813). — Krystalle (aus Wasser). Krystallographisches: Z., B. 24, 4001. F: 74–76°; Kp: 320–322° (Z.). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 6,7 Tle. Säure (Z.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (Z.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  bei 25°:  $4,2 \times 10^{-5}$  (Z., B. 24, 4002). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe  $k_2$  bei 25°:  $1,7 \times 10^{-6}$  (SMITH, Ph. Ch. 25, 238). — Geht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr mit Wasser oder mit Wasser und etwas Ammoniak teilweise in die hochschmelzende Form über (MOHR, B. 34, 813). Geht beim Erhitzen mit Wasser und Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° in die hochschmelzende Säure über (ZELINSKY, B. 24, 4004). —  $Ag_2C_8H_{12}O_4$ . Krystallinisch (Z., B. 24, 4000).

c) Derivat der  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-adipinsäure, dessen sterische Zugehörigkeit unbestimmt ist.

Mononitril der  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-adipinsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -cyan-capronsäure  $C_8H_{13}O_2N = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . B. Beim Erhitzen der Säure  $(HO_2C)_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$  auf 170° (BEST, THORPE, Soc. 95, 706). — Zähflüssigkeit. —  $AgC_8H_{11}O_2N$ . Nadeln (aus Wasser).

19. 5-Methyl-2-methylsäure-hexansäure-(1),  $\delta$ -Methyl-pentan- $\alpha, \alpha$ -dicarbonsäure, Isoamylmalonsäure  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen des entsprechenden Diäthylesters (s. u.) mit konz. Kalilauge (PAAL, HOFFMANN, B. 23, 1497). Bei der Destillation des entsprechenden Amidnitrils (s. u.) mit Barytwasser im Wasserdampfstrom (PICCININI, C. 1904 I, 879). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 93° (Zers.) (PAAL, HOFFMANN), 98° (MASSOL, C. r. 127, 527; PL.). 100 ccm wäbr. Lösung enthalten bei 0° 38,5 Tle., bei 50° 83,4 Tle. Säure (MASSOL, LAMOUROUX, C. r. 128, 1000). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und heißem Benzol, sehr schwer in Ligroin (PA., H.). Neutralisationswärme: M., C. r. 127, 526. —  $K_2C_8H_{12}O_4$ . Bildungswärme: M., C. r. 127, 527. Wird erst beim Erhitzen auf 130–135° im Wasserstoffstrom wasserfrei (M.). —  $Ag_2C_8H_{12}O_4$ . Amorph (PA., H.). —  $CaC_8H_{12}O_4$ . Amorph (PA., H.).

Diäthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriummalonsäurediäthylester und Isoamylbromid in Alkohol auf dem Wasserbade (PAAL, HOFFMANN, B. 23, 1496). Aus Isoamylmalonsäure und Alkohol mittels HCl (P., H., B. 23, 1496). — Öl. Kp: 240–242° (PA., H.).

Di-akt.-amylester  $C_{18}H_{34}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5]_2$ . Drehungsvermögen: WALDEN, ZK. 30, 767; C. 1899 I, 327.

Diamid  $C_8H_{16}O_2N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus dem entsprechenden Diäthylester mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 150° (PAAL, HOFFMANN, B. 23, 1498). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

Amid-nitril,  $\delta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-capronsäureamid  $C_8H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Neben Isobutyldicyanoglutaconimid bei der Kondensation von Isovaleraldehyd mit Cyanessigsäureäthylester oder Cyanacetamid durch Ammoniak (GUARESCHI, C. 1903 II, 192). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 142,5°. Sublimierbar. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Pyridin.

20. 3,3-Dimethyl-hexandisäure,  $\beta, \beta$ -Dimethyl-butan- $\alpha, \delta$ -dicarbonsäure,  $\beta, \beta$ -Dimethyl-adipinsäure  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (s. auch unten No. 21). Zur Konstitution vgl. TIEMANN, B. 33, 3707. — B. Durch NaBrO aus Isogersonsäure (TIEMANN, SCHMIDT, B. 31, 884). Durch Oxydation von 3-Oxy-1,1-dimethyl-hexahydrobenzol mit Salpetersäure (CROSSLEY, RENOUF, Soc. 87, 1496). Man erhitzt 5-Brom-3,3-

dimethyl-pentansäure-(1)-äthylester  $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$  in alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Natriumjodid mit Kaliumcyanid und verseift den entstandenen Nitrilsäureester mit 30%iger Kalilauge (BLANC, *Bl.* [4] 3, 292). Man erhitzt

das Lacton  $O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$  mit Kaliumcyanid auf 275° und verseift dann das Reaktionsprodukt (BLANC, *C. r.* 139, 802; *Bl.* [3] 33, 899). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86—87° (C., *R., Soc.* 89, 1555), 87° (T., SCH., *B.* 31, 884; BL., *Bl.* [3] 33, 899). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Essigester, unlöslich in Ligroin (T., SCH., *B.* 31, 884). Ist in Wasser, das mit Chlorwasserstoffgas gesättigt ist, etwa 10—12 mal leichter löslich als die  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-adipinsäure und kann von dieser durch fraktionierte Krystallisation aus chlorwasserstoffhaltigem Wasser getrennt werden (C., *R., Soc.* 89, 1553). — Gibt mit Resorcin und konz. Schwefelsäure eine braunrote Lösung, die sich auf Zusatz von Natronlauge dunkelcarmoisinrot färbt und schwach violett fluoresciert (C., *R.*). —  $Ag_2C_8H_{14}O_4$ . Ziemlich löslich in Wasser (T., SCH., *B.* 31, 884).

21. *gem.-Dimethyl-adipinsäure*  $C_8H_{14}O_4$  aus Tetrahydroeucarvon [identisch entweder mit  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-adipinsäure (No. 9) oder mit  $\beta\beta$ -Dimethyl-adipinsäure (No. 20)]. B. Bei der Oxydation von Tetrahydroeucarvon (Syst. No. 613) mit Kaliumpermanganat, neben anderen Produkten (BAEYER, *B.* 31, 2024). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 87—88°. Leicht löslich außer in Benzol und Ligroin. — Kupfersalz. Blaugrüne Prismen. — Silbersalz. Amorphes Pulver.

22. *3,3-Dimethylsäure-hexan, Hexan- $\gamma,\gamma$ -dicarbonsäure, Äthyl-propylmalonsäure*  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$ . B. Durch Verseifen des Diäthylesters (s. u.) mit 30%iger Natronlauge (RASETTI, *Bl.* [3] 33, 684). — Nadeln. F: 117—118°. Löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther und Wasser, fast unlöslich in Petroläther. —  $CuC_8H_{12}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Grüne Krystalle. —  $BaC_8H_{12}O_4 + H_2O$ . Blättchen.

Dimethylester  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Esterifizierung der freien Säure (RASETTI, *Bl.* [3] 33, 685). — Farbloses Öl. Kp: 215—217°.  $D_4^{20}$ : 1,0335.  $D_4^{25}$ : 1,0140. Löslich in Alkohol und Äther.  $n_D^{20}$ : 1,43035.

Diäthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Natrium-Propylmalonsäurediäthylester und Äthyljodid oder aus Natrium-Äthylmalonsäurediäthylester und Propyljodid (RASETTI, *Bl.* [3] 33, 684). — Farbloses Öl. Kp: 234—236°.

Äthylester-nitril, Äthylpropylcyanessigsäureäthylester  $C_{10}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Propylcyanessigsäureäthylester, Natriumäthylat und Äthyljodid (CONRAD, *A.* 340, 318). — Kp: 226—229°.  $D^{16}$ : 0,952.

Amid-nitril, Äthylpropylcyanacetamid  $C_8H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Als Nebenprodukt neben Äthylpropylbarbitursäuremonimid  $(C_3H_7)(C_2H_5)C \begin{smallmatrix} C(:NH) \cdot NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \quad NH \end{smallmatrix} > CO$ , durch Erhitzen von Äthylpropylcyanessigsäureäthylester mit Harnstoff und Natrium in Alkohol (CONRAD, ZART, *A.* 340, 343). — F: 116°. Löslich in Alkohol und Äther.

23. *3-Methyl-4-methylsäure-hexansäure-(1),  $\beta$ -Methyl-pentan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-glutarsäure*  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion ihres Bromderivates  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (s. u.) mit Natriumamalgam (v. PECHMANN, *B.* 33, 3340). — Prismen (aus Wasser). F: 100—101°. Leicht löslich in Wasser und Äther. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ :  $6,7 \cdot 10^{-5}$ .

Über eine Dicarbonsäure  $C_8H_{14}O_4$ , welche früher als  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-glutarsäure angesehen wurde, vgl. No. 37 (S. 707).

5-Brom-3-methyl-4-methylsäure-hexansäure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -brom-äthyl]-glutarsäure, Dicrotonsäure-hydrobromid  $C_8H_{13}O_4Br = CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Addition von Bromwasserstoff an Dicrotonsäure  $CH_3 \cdot CH \cdot C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (v. PECHMANN, *B.* 33, 3339). — Nadelige Drusen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung. — Beim Aufbewahren oder beim Erwärmen der Lösung wird Bromwasserstoff abgespalten unter Bildung von Dicrotonsäure und 3-Methyl-hexen-(4)-säure-(1). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-glutarsäure.

**24. 3.4-Dimethylsäure-hexan, Hexan- $\gamma,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Diäthylbernsteinsäure**  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . Existiert in zwei diastereoisomeren Formen.

B. Beide Formen entstehen nach den folgenden Verfahren nebeneinander: Die Diäthylester werden neben anderen Produkten beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-buttersäureäthylester mit fein verteiltem Silber auf 150–160° erhalten; durch Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (spez. Gew.: 1,65) auf 100° werden die Ester verseift. Die freien Säuren lassen sich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen (HELL, MÜHLHÄUSER, B. 13, 475, 479; vgl. HELL, B. 6, 30). Die Diäthylester entstehen bei der Elektrolyse einer wäbr. Lösung des Kaliumsalzes des Äthylmalonsäure-monoäthylesters (CRUM BROWN, WALKER, A. 274, 45). Beide Säuren entstehen durch Erhitzen von 3.3.4-Trimethylsäure-hexan auf 150–160° oder besser durch 12-stündiges Kochen von 50 ccm des Triäthylesters dieser Säure mit 60 ccm Wasser und 50 ccm konz. Schwefelsäure (BISCHOFF, HJELT, B. 21, 2089, 2093); hierbei entsteht außer den beiden stereoisomeren Säuren noch eine Säure (bezw. Säuregemisch) vom Schmelzpunkt 137–142° (AUWERS, A. 309, 323). Beide Säuren entstehen, wenn man 3.3.4-Trimethylsäure-hexan, das man durch Verseifung des  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäurediäthylesters mit alkoholischer Kalilauge erhält, mit schwacher Salzsäure erwärmt (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, Z. 21, 376).

a) **Hochschmelzende oder fumaroide Form, Paradiäthylbernsteinsäure**  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *Spezielle Bildungsweisen:* Beim Erhitzen von Xeronsäureanhydrid  $C_8H_{10}O_3$  mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,88) auf 180–190° (OTTO, A. 239, 279; vgl. BISCHOFF, B. 21, 2105). Durch Erhitzen von 5 g niedrigschmelzender  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-bernsteinsäure mit 20 ccm Salzsäure (D: 1,145) auf 200° (BISCHOFF, B. 21, 2103). – Tafeln oder Nadeln. Kristallographisches: WILK, B. 21, 2097. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 192° unter geringer Zersetzung (B., H.). 100 Tle. Wasser lösen bei 23° 0,61 Tle. und bei 95° 6,7 Tle. Säure (B., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in kaltem Eisessig und Chloroform, kaum in Schwefelkohlenstoff und Benzol; unlöslich in Ligroin (B., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,45 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 286; WALDEN, Ph. Ch. 8, 462),  $2,35 \times 10^{-4}$  (CRUM BROWN, WALKER, A. 274, 46). – Geht beim Erhitzen auf 200–220° in die niedrigschmelzende Form bzw. deren Anhydrid (Syst. No. 2475) über (B., B. 21, 2103). Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert (B., B. 21, 2103). –  $Na_2C_8H_{12}O_4$ . Amorph. Leicht löslich in Wasser (B., H., B. 21, 2098). –  $CuC_8H_{12}O_4 + H_2O$ . Dunkelblaugrüner, amorpher Niederschlag (B., H.). –  $Ag_2C_8H_{12}O_4$ . Pulveriger Niederschlag (HELL, MÜHLHÄUSER, B. 13, 481). –  $CaC_8H_{12}O_4 + 2H_2O$ . Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (B., H.). –  $ZnC_8H_{12}O_4 + 2H_2O$ . Blättrige Masse. Löst sich in kaltem Wasser leichter als in heißem (B., H.).

**Diäthylester**  $C_8H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz mit Äthyljodid (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, Z. 21, 381). – Flüssig.  $Kp_{748}$ : 235–237°.  $D_4^{20}$ : 0,9736. – Liefert mit alkoholischem Kali nur hochschmelzende Diäthylbernsteinsäure.

b) **Niedrigschmelzende oder maleinoide Form, Antidiäthylbernsteinsäure**  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *Spezielle Bildungsweisen:* Neben sehr geringen Mengen der hochschmelzenden Form aus  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) durch Wasser (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, Z. 21, 378). Bei längerem Erhitzen der hochschmelzenden Form auf 200–220° (BISCHOFF, B. 21, 2103). – Krystalle (aus Wasser). Kristallographisches: GOTTFRIEDT, B. 21, 2100. F: 129° (korr.) (B., HJELT, B. 21, 2101). 100 Tle. Wasser lösen bei 23° 2,4 Tle. Säure (B., H., B. 21, 2100). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, leicht in Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Ligroin (B., H., B. 21, 2101). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,43 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 286; WALDEN, Ph. Ch. 8, 462),  $3,47 \times 10^{-4}$  (CRUM BROWN, WALKER, A. 274, 47). – Wird die Säure kurze Zeit wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, so bleibt sie unverändert (B., H., B. 21, 2101). Geht bei raschem Erhitzen auf 175–180° im Capillarrohr in das Diäthylbernsteinsäureanhydrid über (B., Z., Z. 21, 378). Letzteres entsteht auch unter gewissen Bedingungen beim Erhitzen auf einige Grade über ihren Schmelzpunkt, z. B. 8 Stdn. auf 150° oder 10 Stdn. auf 130–135° (B., Z., Z. 21, 381). Lagert sich beim Erhitzen mit Wasser auf 190° oder mit verdünnter Salzsäure auf ca. 220° in die hochschmelzende Form um (B., B. 21, 2103). –  $Na_2C_8H_{12}O_4$ . Körnig (B., H., B. 21, 2101). –  $CuC_8H_{12}O_4 + H_2O$ . Blaugrüner pulveriger Niederschlag (B., H.). –  $Ag_2C_8H_{12}O_4$ . Pulveriger Niederschlag (HELL, MÜHLHÄUSER, B. 13, 482). –  $CaC_8H_{12}O_4 + H_2O$ . Pulveriger Niederschlag (B., H.). –  $ZnC_8H_{12}O_4 + 6H_2O$ . Blättrig. Löst sich in kaltem Wasser leichter als in heißem (B., H.).

**Diäthylester**  $C_8H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz der Säure mit Äthyljodid (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, Z. 21, 381). – Flüssig.  $Kp_{747}$ :

237—239°;  $D_4^{20}$ : 0,9904. — Liefert mit alkoholischem Kali nur die niedrigschmelzende Diäthylbernsteinsäure.

c) *Derivate der  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-bernsteinsäure, deren konfigurative Zugehörigkeit unbestimmt ist.*

**3.4-Dichlor-3.4-dimethylsäure-hexan,  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor- $\alpha,\alpha'$ -diäthyl-bernsteinsäure**  $C_8H_{12}O_4Cl_2 = HO_2C \cdot CCl(C_2H_5) \cdot CCl(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Das Anhydrid entsteht aus Xeronsäureanhydrid mit einer Lösung von Chlor in  $CCl_4$  im Sonnenlicht; man löst das Anhydrid in Wasser und dampft die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum ein (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 52, 340). — Syrup.

**$\alpha,\alpha'$ -Dinitroso- $\alpha,\alpha'$ -diäthyl-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{12}H_{20}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_2H_5)(NO) \cdot C(C_2H_5)(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Elektrolyse des Kaliumsalzes des  $\alpha$ -Oximinobuttersäureäthylesters (ULPIANI, RODANO, *R. A. L.* [5] 14 II, 606; *G.* 36 II, 85). — Öl. — Unlöslich in Alkalien. Zeigt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

**25. 3-Methoxythyl-pentan-disäure,  $\beta$ -Isopropyl-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Isopropyl-glutarsäure**  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Beim Erhitzen von Terpenylsäure (Syst. No. 2619) mit rauchender Jodwasserstoffsäure (+ Phosphor) auf 180° bis 200° (SCHRYVER, *Soc.* 63, 1343). Durch 12-stündiges Kochen von Isobutylidenbismalonester mit der 7—8-fachen Menge 20%iger Salzsäure (SCH. ; KNOEVENAGEL, *B.* 31, 2589). Aus  $\gamma$ -Chlor-isocapronsäureäthylester  $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und Natriummalonsäurediäthylester bildet sich (unter Umlagerung) der Ester  $(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ ; die ihm entsprechende Säure wird auf 200° erhitzt (NOYES, *Am. Soc.* 23, 400; NOYES, DOUGHTY, *B.* 36, 948; *Am. Soc.* 27, 237; vgl. BLANC, *Bl.* [3] 33, 900, 901 Anm.). Durch Oxydation von Dihydrophellandren oder Dihydrolimonen mit Permanganat, neben Essigsäure (SEMMLER, *B.* 36, 1035). — *Darst.* Durch 2-stündiges Kochen des Imids, welches aus  $\beta$ -Isopropyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure-diäthylester (Kondensationsprodukt von Natriumcyanessigester mit  $\beta$ -Isopropyl-acrylsäureester) durch Verseifung gewonnen wird, mit 50%iger Schwefelsäure (HOWLES, THORPE, UDALL, *Soc.* 77, 944). — Nadeln (aus Salpetersäure). Platten (aus Wasser). F: 96,5—97° (K.), 99—100° (SCH.), 100° (H., TH., U.), 102° (N., *Am. Soc.* 23, 400). Leicht löslich in Äther, Benzol, Wasser, schwer in Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Alkohol (K.). — Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Terpenylsäure (LAWRENCE, *Soc.* 75, 529). — Kupfersalz. Grünes Pulver (N., *Am. Soc.* 23, 400). —  $Ag_2C_8H_{12}O_4$ . Weißer käsiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser (K., *B.* 31, 2589). —  $CaC_8H_{12}O_4 + xH_2O$ . Schwer löslich in Wasser (N., *Am. Soc.* 23, 400).

**Diäthylester**  $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus  $\beta$ -Isopropyl-glutarsäure und Alkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 2589). — Kp: 250°.

**Äthylester-nitril,  $\beta$ -Isopropyl- $\gamma$ -cyan-buttersäure-äthylester**  $C_{10}H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus den Produkten der Kondensation von Natriumcyanessigester und  $\beta$ -Isopropyl-acrylsäureester durch Ansäuern und Destillation (HOWLES, THORPE, UDALL, *Soc.* 77, 943). — Flüssig. Kp<sub>755</sub>: 234°.

**26. 3-Äthyl-2-methylsäure-pentansäure-(1),  $\beta$ -Äthyl-butan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, sek.-Amyl-malonsäure**  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot CH_2)_2CH \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Aus dem entsprechenden Diäthylester durch Verseifen mit Barytwasser (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] 31, 350) oder mit Natronlauge (FICHTER, KIEFER, BERNOULLI, *B.* 42, 4713). — Krystalle aus Benzol oder Toluol und Petroläther. F: 52—53° (L., P.), 58° (F., K., B.). — Zerfällt beim Destillieren in  $CO_2$  und  $\beta$ -Diäthyl-propionsäure (F., K., B.). —  $NaC_8H_{13}O_4 + 9H_2O$ . Blätterige Krystallmasse. Bildet bei 175° Wasser,  $CO_2$  und  $\beta$ -Diäthyl-propionsäure und hinterläßt das Salz  $Na_2C_8H_{12}O_4$  (F., K., B.). —  $Na_2C_8H_{12}O_4$ . Blättchen. Leicht löslich (F., K., B.).

**Diäthylester**  $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3 \cdot CH_2)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriummalonsäurediäthylester und 3-Jod-pentan (LUMIÈRE, PERRIN, *Bl.* [3] 31, 350; FICHTER, KIEFER, BERNOULLI, *B.* 42, 4712). — Flüssig. Kp: 242—245° (L., P.); Kp<sub>16</sub>: 130° (F., K., B.).

**27. 3-Methyl-3-äthyl-pentandisäure,  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-glutarsäure**  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot$

$CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -äthyl- $\alpha$ - $\alpha'$ -dicyan-glutarsäureimid durch warme 60%ige Schwefelsäure (GUABESCHI, *C.* 1901 I, 821). — Nadeln (aus Wasser). *F*: 87°. *Kp*<sub>760</sub>: 260°. —  $Ag_2C_6H_{12}O_4$ . —  $ZnC_6H_{12}O_4$ .

**28. 2.2.3-Trimethyl-pentandisäure,  $\alpha, \alpha, \beta$ -Trimethyl-propan- $\alpha, \gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha, \alpha, \beta$ -Trimethyl-glutarsäure**  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha, \beta$ -Trimethyl-glutaconsäure durch Erhitzen mit Natrium in alkoholischer Lösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* 71, 1187). — *F*: 112°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Wird aus der wäßr. Lösung durch Chlorwasserstoff gefällt. —  $Ag_2C_8H_{14}O_4$ . Weißer, schwer löslicher Niederschlag.

**3-Chlor-2.2.3-trimethyl-pentandisäure-diäthylester**  $C_{12}H_{21}O_4Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxy- $\alpha, \alpha, \beta$ -trimethyl-glutarsäureester durch Phosphorpentachlorid (PERKIN, THORPE, *Soc.* 71, 1180). — Farbloses Öl. *Kp*<sub>20</sub>: 139°. — Geht sehr leicht in Trimethylglutaconsäureester über.

**3-Brom-2.2.3-trimethyl-pentandisäure-diäthylester**  $C_{12}H_{21}O_4Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Oxy- $\alpha, \alpha, \beta$ -trimethyl-glutarsäurediäthylester und Phosphorpentabromid (PERKIN, THORPE, *Soc.* 71, 1181). — Gelbliches Öl. *Kp*<sub>16</sub>: 145°.

**3.4-Dibrom-2.2.3-trimethyl-pentandisäure**  $C_8H_{13}O_4Br_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CBr(CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha, \beta$ -Trimethyl-glutaconsäure durch Einw. von Brom in Chloroform-Lösung (PERKIN, THORPE, *Soc.* 71, 1184). — *F*: 169° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Petroleumäther.

**29. 2.2-Dimethyl-3-methylsäure-pentansäure-(1),  $\beta$ -Methyl-pentan- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -äthyl-bernsteinsäure**  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man erhitzt eine Lösung von Natrium-Äthylmalonsäurediäthylester in Xylol mit  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester 21 Stunden auf 180–190°, kocht das Produkt mit alkoholischem Kali und fraktioniert die erhaltenen Säuren (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 3410; *Bl.*, *B.* 24, 1050). — Prismen (aus Wasser). *F*: 139° (*Bl.*, *M.*, *B.* 23, 3412). *Kp*: 230–240° (*Bl.*, *M.*, *B.* 23, 3411). 1 Tl. löst sich bei 17,5° in 27 Tln. Wasser (*Bl.*, *B.* 24, 1052). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwerer in Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (*Bl.*, *M.*, *B.* 23, 3413). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 25°:  $5,82 \times 10^{-4}$  (WALDEN, *B.* 23, 3412),  $5,56 \times 10^{-4}$  (W.),  $5,66 \times 10^{-4}$  (BONE, SPANKLING, *Soc.* 77, 1305). — Gibt beim Erhitzen auf 145° im Capillarrohr Wasser ab (*Bl.*, *B.* 24, 1052). —  $Ag_2C_8H_{14}O_4$ . Krystallinisch (*Bl.*, *M.*, *B.* 23, 3412).

**30. 2.2.4-Trimethyl-pentandisäure,  $\beta$ -Methyl-pentan- $\beta, \delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -Trimethyl-glutarsäure**  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Der Diäthylester entsteht neben anderen Produkten bei 6-stündigem Erhitzen von 3 Tln.  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester mit 2 Tln. Silberpulver auf 120–130° (AUWERS, V. MEYER, *B.* 22, 2013; vgl. HELL, WITTEKIND, *B.* 7, 320); die bei 200–250° siedenden Anteile des Produktes werden mit dem gleichen Volum Bromwasserstoffsäure (*D*: 1,7) 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt versetzt man nun mit überschüssiger fester Soda und destilliert im Dampfstrom. Hierbei geht Tetramethylbernsteinsäure (resp. deren Anhydrid) über; dem Rückstand entzieht Äther die Trimethylglutarsäure (A., V. M., *B.* 23, 300). —  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -Trimethylglutarsäure entsteht ferner bei der Verseifung des Reaktionsproduktes aus Zink und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester (SEDANOWITSCH, *Jk.* 40, 1362, 1365; *C.* 1909 I, 519). Wird neben Tetramethylbernsteinsäure erhalten, wenn man Natriumacetessigester mit  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure-äthylester unter 2,5 Atm. Druck erhitzt und das entstandene Estergemisch mit alkoholischer Kalilauge verseift (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 26, 1457). Bei 5-stündigem Kochen von Oxytrimethylglutarsäurelacton mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (AUWERS, *A.* 292, 223). Durch Reduktion von trans- $\alpha, \alpha, \gamma$ -Trimethyl-glutaconsäure mit Alkohol und Natrium (PERKIN, SMITH, *Soc.* 83, 779). — Blättchen (aus Wasser). *F*: 95° (H., W.), 95–96° (SH.), 97° (A., V. M., *B.* 23, 300), 97–98° (P., SM.). Läßt sich unzersetzt sublimieren (A., V. M., *B.* 23, 301). Destilliert in kleinen Mengen bei raschem Erhitzen ohne Zersetzung (A., V. M., *B.* 23, 301). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln, etwas weniger in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (A., V. M., *B.* 23, 301). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 25°:  $3,48 \times 10^{-5}$  (BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 406, 417 Anm. 2; vgl. A., V. M., *B.* 23, 302). — Geht bei längerem Kochen in das Anhydrid (Syst. No. 2475) über (A., V. M., *B.* 23, 301).

Diäthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Kp: 230° bis 231°;  $D^{15}_4$ : 1,012;  $D^{15}_D$ : 1,0015 (HELL, WITTEKIND, B. 7, 321).

**3.4-Dibrom-2.2.4-trimethyl-pentandisäuren,  $\alpha',\beta'$ -Dibrom- $\alpha,\alpha,\alpha'$ -trimethyl-glutarsäuren**  $C_8H_{12}O_4Br_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ .

a) Hochschmelzende oder „trans“-Form, Dibromid der trans- $\alpha,\alpha,\gamma$ -Trimethyl-glutaconsäure  $C_8H_{12}O_4Br_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von trockenem Bromdampf auf trans- $\alpha,\alpha,\gamma$ -Trimethyl-glutaconsäure (PERKIN, SMITH, Soc. 83, 779). — Ockerfarbige Nadeln (aus Ameisensäure). F: 205–207°. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff.

b) Niedrigschmelzende oder „cis“-Form, Dibromid der cis- $\alpha,\alpha,\gamma$ -Trimethyl-glutaconsäure  $C_8H_{12}O_4Br_2 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus cis- $\alpha,\alpha,\gamma$ -Trimethyl-glutaconsäure und trockenem Bromdampf (PERKIN, SMITH, Soc. 85, 158). — KrySTALLISCHE Krusten (aus Ameisensäure). Schmilzt bei etwa 168° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Ameisensäure.

**31. 2.4-Dimethyl-2-methylsäure-pentansäure-(1),  $\delta$ -Methyl-pentan- $\beta,\beta$ -dicarbonsäure, Methylisobutylmalonsäure**  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Methylmalonsäureester, Natriumäthylat und Isobutylbromid (BURROWS, BENTLEY, Soc. 67, 510). — F: 122°. Äußerst löslich in Wasser. —  $Ag_2C_8H_{12}O_4$ . Niederschlag.

Diäthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Kp: 230–235° (BURROWS, BENTLEY, Soc. 67, 510).

**32. 2.3.3-Trimethyl-pentandisäure,  $\beta,\beta$ -Dimethyl-butan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethyl-glutarsäure**  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben 2.3.3-Trimethyl-pentanolid-(4.1)-säure-(5) und 2.3.3-Trimethyl-pentanolid-(2.5)-säure-(1) beim Kochen von BALBIANO'S Säure  $C_8H_{12}O_5$  (aus Camphersäure) (Syst. No. 2593) mit Jodwasserstoffsäure (und etwas Phosphor) (BALBIANO, B. 27, 2136; 28, 1507; G. 32 I, 488; MAHLA, TIEMANN, B. 28, 2161). Aus 2.3.3-Trimethyl-pentanolid-(4.1)-säure-(5) durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 140–150° (BALBIANO, R. A. L. [5] 8 I, 422). Durch Methylierung von Natrium- $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäurediäthylester und darauf folgende Verseifung mit alkohol. Kalilauge oder Salzsäure entsteht das Imid (Syst. No. 3201), aus dem Imid durch 5-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° die Säure (PERKIN, THORPE, Soc. 75, 65). — Prismen. F: 88–89° (BAL., B. 27, 2136). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, schwer in Benzol (BAL., B. 27, 2136). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ :  $1,43 \times 10^{-4}$  (MONTEMARTINI; vgl. BAL., G. 29 II, 522). — Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure (BAL., B. 28, 1507). —  $Ag_2C_8H_{12}O_4$ . Weißer krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser (BAL., G. 29 II, 522). —  $CaC_8H_{12}O_4 \cdot 2^{1/2}H_2O$ . Mikroskopische Tafeln. Fast unlöslich in kochendem Wasser, löslich in kaltem (BAL., B. 27, 2136). —  $PbC_8H_{12}O_4$  (BAL., G. 29 II, 523).

Diäthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (BALBIANO, G. 29 II, 523). — Flüssig. Kp: 247–249°.

Äthylester-nitril,  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethyl- $\gamma$ -cyan-buttersäureäthylester  $C_{10}H_{17}O_4N = NC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $\beta,\beta,\gamma$ -Trimethyl- $\gamma$ -cyan-buttersäureäthylester  $C_8H_{13} \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ ? B. Aus Methylcyanessigsäureäthylester und Dimethylacrylsäureäthylester mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung durch 24-stündiges Erhitzen und Destillation des erhaltenen Öls (THORPE, YOUNG, Soc. 77, 939). — Öl. Kp: 224°. — Gibt bei der Verseifung mit 50%iger Schwefelsäure  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethyl-glutarsäure.

**33. 3.3-Dimethyl-2-methylsäure-pentansäure-(1),  $\beta,\beta$ -Dimethyl-butan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, tert.-Amyl-malonsäure**  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Diäthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Malonsäurediäthylester und dem Bromid  $(CH_3)_2CBr \cdot C_2H_5$  (BISCHOFF, B. 28, 2628). — Öl. Kp<sub>761</sub>: 238°.

**34. 2-Methyl-3.3-dimethylsäure-pentan,  $\beta$ -Methyl-pentan- $\gamma,\gamma$ -dicarbonsäure, Äthyl-isopropyl-malonsäure**  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C(C_2H_5) \cdot (CO_2H)_2$ . B. Durch Verseifung des entsprechenden Diäthylesters mit alkoholischer Kalilauge (CROSSLEY,

LE SUEUR, Soc. 77, 90). — Nadeln (aus Benzol). F: 131–131,5°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. —  $Ag_2C_8H_{14}O_4$ . Weißer Niederschlag.

**Diäthylester**  $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Natrium-äthylmalonsäurediäthylester und Isopropyljodid in Alkohol bei 100° (CROSSLEY, LE SUEUR, Soc. 77, 89). — Flüssig. Kp: 232–233°.

**Äthylester-nitril, Äthylisopropylcyanessigsäureäthylester**  $C_{10}H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Cyan-buttersäureäthylester, Isopropyljodid und Natriumäthylat bei 100° (CROSSLEY, LE SUEUR, Soc. 77, 91). — Flüssigkeit von Pfefferminzgeruch. Kp<sub>760</sub>: 226–227°. — Gibt beim Versäpfen mit verdünnter Schwefelsäure Äthylisopropyllessigsäure.

**35. 2,4-Dimethyl-3-methylsäure-pentansäure-(1),  $\delta$ -Methyl-pentan- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl-bernsteinsäure**  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen beim Erhitzen der Säure  $(CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$  auf 200° (BENTLEY, PERKIN, THORPE, Soc. 69, 275). Man trennt beide Säuren durch Krystallisation aus Wasser oder durch Einleiten von Dampf in ihre Lösung in Schwefelsäure von 50%. Hierbei verflüchtigt sich nur die niedrigschmelzende Säure.

a) Hochschmelzende oder fumaroide Form, „trans- $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl-bernsteinsäure“  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Spezielle Bildungsweise. Aus Methylisopropylmaleinsäureanhydrid durch Zinkstaub und Essigsäure (KÜSTER, HAAS, A. 346, 23).

Nadeln (aus Wasser). F: 171° (K., H.), 174–175° (B., P., TH.). Geht bei 190° in das Anhydrid (Syst. No. 2475) über (B., P., TH.). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Chloroform und Ligroin, leicht in heißem Wasser (B., P., TH.). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 0,64 Tle. (B., P., TH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,58 \times 10^{-4}$  (BONE, SPRANKLING, Soc. 77, 671). — Bei der Destillation im Vakuum entsteht hauptsächlich das Anhydrid der niedrig schmelzenden Säure (B., P., TH.). Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure teilweise in die niedrig schmelzende Säure über (B., P., TH.; vgl. K., H., A. 346, 23). —  $Ag_2C_8H_{14}O_4$  (B., P., TH.).

b) Niedrigschmelzende oder maleinoide Form, „cis- $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl-bernsteinsäure“  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Mikroskopische Nadeln. F: 125–126° (B., P., TH.). Geht bei 140° in das Anhydrid (Syst. No. 2475) über (B., P., TH.). Leicht löslich in Alkohol usw., außer in Ligroin (B., P., TH.). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 4,43 Tle. (B., P., TH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $6,6 \times 10^{-4}$  (BONE, SPRANKLING, Soc. 77, 671). — Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° teilweise in die hochschmelzende Säure über (B., P., TH.). —  $Ag_2C_8H_{14}O_4$  (B., P., TH.).

**36. Tetramethylbutandisäure,  $\beta,\gamma$ -Dimethyl-butan- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure, Tetramethylbernsteinsäure**  $C_8H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt 3 Tle.  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester und 2 Tle. trocknes Silberpulver 6 Stunden auf 120° bis 130°, verseift den bei 200–250° siedenden Teil des Reaktionsproduktes durch 10-stündiges Erhitzen mit dem gleichen Volum Bromwasserstoffsäure (D: 1,7) im geschlossenen Rohr auf 100°, übersättigt mit Soda, destilliert Äthylbromid und unverseiften Ester mit Wasserdampf ab, säuert mit Schwefelsäure an und destilliert von neuem mit Wasserdampf. Mit diesem geht Tetramethylbernsteinsäure bzw. ihr Anhydrid über, während  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trimethyl-glutarsäure im Rückstand bleibt (AUWERS, V. MEYER, B. 22, 2013; 23, 297). Tetramethylbernsteinsäurediäthylester und  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trimethyl-glutarsäurediäthylester entstehen auch beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureäthylester mit Natriumacetessigester unter einem Druck von 2,5 Atm. (BISCHOFF, WALDEN, B. 26, 1457). Der Diäthylester der Tetramethylbernsteinsäure entsteht bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des Dimethylmalonsäuremonothylesters (CRUM BROWN, WALKER, A. 274, 49); man verseift den Diäthylester durch Kochen mit mäßig konz. Schwefelsäure und destilliert das Produkt mit Wasserdampf (AUWERS, A. 292, 181). Tetramethylbernsteinsäure entsteht neben ihrem Anhydrid bei  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen von Tetramethylbernsteinsäuredinitril (s. u.) oder von Azoisobuttersäure-dinitril mit 80%iger Schwefelsäure (THIELE, HEUSER, A. 290, 40). Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von azoisobuttersäurem Kalium auf 100° (TH., H.). — Krystalle. Der Schmelzpunkt wechselt mit der Art des Erhitzens; läßt man die Temperatur des Bades rasch bis auf etwa 180° und dann langsam steigen, so schmilzt die Säure bei 190°

bis 192°; erhitzt man rasch, so kann man die Temperatur auf 200° steigern, bevor das Schmelzen eintritt (A., V. M., B. 23, 300). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 195° (Zers.) (C. B., W., A. 274, 50). Verflüchtigt sich reichlich mit Wasserdampf infolge Bildung des Anhydrids (Syst. No. 2475) (A., A. 292, 160). 100 Tle. Wasser von 13,5° lösen 0,48 Tle. Säure (A., A. 292, 181). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin (A., V. M., B. 23, 300). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,14 \times 10^{-4}$  (BETHMANN, Ph. Ch. 5, 404),  $3,11 \times 10^{-4}$  (C. B., W., A. 274, 50). — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt, sowie beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° in das Anhydrid über (A., V. M., B. 23, 300). Dieses entsteht auch bei der Einw. von Brom und rotem Phosphor auf die Säure (A., V. M., B. 23, 305).

**Monomethylester**  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Das Natriumsalz entsteht durch Auflösen des Tetramethylbernsteinsäureanhydrids (Syst. No. 2475) in einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriummethylat (AUWERS, A. 292, 178). — Prismen (aus Petroläther). F: 63° (BONE, SUDBOROUGH, SPRANKLING, Soc. 85, 554), 68° (A.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,22 \times 10^{-5}$  (B., SU., SP.). — Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes entsteht ein Öl, das größtenteils zwischen 150° und 160° destilliert (A., A. 292, 181). —  $AgC_9H_{15}O_4$ . Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser (B., SU., SP.).

**Dimethylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz der Säure und Methyljodid in Äther (AUWERS, A. 292, 179). — Prismen (aus Ligroin). F: 31°. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

**Monoäthylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Tetramethylbernsteinsäureanhydrid und Natriumäthylat (AUWERS, A. 292, 179). — Dickflüssig. Zerfällt bei der Destillation in das Anhydrid und Alkohol.

**Diäthylester**  $C_{12}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei vorsichtigem Erhitzen von Azoisobuttersäurediäthylester (THIELE, HEUSER, A. 290, 41). — Kp: 218—220°.

**Dinitril**  $C_8H_{12}N_2 = NC \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . B. Beim Erhitzen von Azoisobuttersäure-dinitril mit Wasser fast bis zum Sieden (THIELE, HEUSER, A. 290, 39). — Blätter und Prismen (aus verdünntem Alkohol). F: 169°. Sehr flüchtig.

37. **Dicarbonsäure**  $C_8H_{14}O_4$  von ungewisser Konstitution (vgl. dazu v. PECHMANN, B. 33, 3327). B. Entsteht neben  $\alpha$ -Äthyl-adipinsäure, wenn man das aus Natrium-Äthylmalonsäurediäthylester und  $\gamma$ -Chlor-buttersäureäthylester entstehende Estergemisch mit alkoholischer Kalilauge verseift und die erhaltenen Säuren unter vermindertem Druck destilliert (MONTEMARTINI, G. 26 II, 285). — Flüssig. — Das Anhydrid ist flüssig.

## 8. Dicarbonsäuren $C_9H_{16}O_4$ .

1. **Nonandisäure, Heptan- $\alpha,\eta$ -dicarbonsäure, Azelainsäure** („Lepargylsäure“)  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einw. von Salpetersäure auf die höheren Fettsäuren des Cocosöls (WIRZ, A. 104, 261), auf Ricinusöl (ARPPE, A. 124, 86), auf chinesisches Wachs (BUCKTON, J. 1857, 303). Bei der Oxydation des Keratins mit Kaliumpermanganat (LISSIZIN, H. 62, 226). — Aus  $\delta$ -Oxy-azelainsäure  $HO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$  durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (v. PECHMANN, B. 37, 3821). Beim Erhitzen von 2,8-Dimethylsäure-nonandisäure auf 200° (HAWORTH, PERKIN, Soc. 65, 104; B. 26, 2249). Bei der Oxydation von  $\iota$ -Oxy-stearinsäure (SHUKOW, SCHESTAKOW, C. 1903 I, 525). Aus der hochschmelzenden  $\theta,\iota$ -Dioxy-stearinsäure beim Schmelzen mit Kali (LE SUEUR, Soc. 79, 1313) oder bei der Oxydation mit Permanganat (EDMED, Soc. 73, 630). Aus der niedrigschmelzenden  $\theta,\iota$ -Dioxy-stearinsäure bei der Oxydation mit Permanganat (EDMED, Soc. 73, 630). Beim Ranzigwerden von Ölsäure (SCALA, C. 1898 I, 439). Aus ölsäurem Natrium in wäBr. Lösung durch Ozon, neben Pelargonaldehyd und Pelargonsäure (HARRIES, THIEME, A. 343, 355). Beim Erwärmen von Ölsäureozonid  $C_{18}H_{34}O_5$  (S. 466) mit Wasser (MOLINARI, SONCINI, B. 39, 2740; HA., TÜRK, B. 39, 3733; HA., TANK, B. 40, 4556; HA., FRANCK, B. 42, 455), mit wäBr. Alkalien (Mo., So., B. 39, 2740), mit Kaliumdisulfatlösung (Mo., BAROSI, B. 41, 2795), neben anderen Produkten. Beim Erwärmen des Ölsäureozonidperoxyds  $C_{18}H_{34}O_6$  (S. 466) mit Wasser, neben anderen Produkten (HA., TÜRK, B. 39, 3733; HA., THIEME, A. 343, 357). Beim Ranzigwerden von Olivenöl (SCALA, C. 1899 I, 439). Beim Erwärmen von Triooleinozonid (S. 469) mit 30%iger alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade, neben anderen Produkten (Mo., FENABOLI, B. 41, 2790).

Durch Kochen des Elaidinsäureozonidperoxyds (S. 470)  $C_{18}H_{34}O_8$  mit Wasser, neben anderen Produkten (HA., THIEME, A. 343, 357). Durch Behandlung von Stearolsäure in Hexan mit Ozon und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser, neben Pelargonsäure (HARRIES, B. 40, 4907). Aus  $\alpha$ -Elaöstearinsäurediozonid (S. 497) durch Spaltung mit Wasser (MAJIMA, B. 42, 678). Aus Linolensäureozonidperoxyd (S. 500) durch Spaltung mit Wasser, neben dem Halbaldehyd der Azelainsäure (E. ERDMANN, RASPE, B. 42, 1337). Beim Erhitzen von Pelargonyl-azelainamidsäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_7 \cdot CO_2H$  mit Salzsäure (D: 1,19) auf 100° (SPIECKERMANN, B. 29, 813).

*Darst.* Man verseift Ricinusöl durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge, setzt durch Ansäuern mit Schwefelsäure die Fettsäuren in Freiheit, wäscht und trocknet sie. Je 30 g davon werden mit 200 ccm 4%iger Kalilauge gelöst und mit 1 Liter Wasser von 35° und 75 g Kaliumpermanganat behandelt. Nach Verlauf der ersten Einw. wird  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 90° erhitzt (MAQUENNE, Bl. [3] 21, 1061). — Darstellung aus Ricinusöl durch Oxydation mit Salpetersäure und Trennung von Azelainsäure und Korksäure siehe bei Korksäure S. 692.

Blätter oder abgeplattete Nadeln. F: 106,5° (HARRIES, THIEME, A. 343, 360), 106,2° (MASSOL, Bl. [3] 19, 301), 106° (GANTTER, HELL, B. 14, 1547). Schmelzpunkte der Gemenge von Azelainsäure und Korksäure: GANTTER, HELL. Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig (GA., HE.). Destilliert oberhalb 360° (GANTTER, HELL, B. 14, 561). Über partielle Anhydridbildung bei der Destillation s. ANDERLINI, G. 24 I, 476.  $Kp_{100}$ : 286,5°;  $Kp_{60}$ : 265°;  $Kp_{15}$ : 237°;  $Kp_{10}$ : 225,5° (KRAFFT, NÖRDLINGER, B. 22, 818); Verhalten bei der Destillation im Vakuum des Kathodenlichts: KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1326. D: 1,0287 (EIJKMAN, R. 12, 275). 100 ccm wäbr. Lösung enthalten bei 0° 0,10, bei 20° 0,24, bei 50° 0,82 und bei 65° 2,2 Tle. Azelainsäure (LAMOUROUX, C. r. 128, 999). 100 Tle. Wasser lösen bei 10° 0,257 Tle. Azelainsäure (GROTE, A. 130, 209). 100 Tle. Wasser lösen bei 12° 0,108 Tle. Azelainsäure (GA., HE., B. 14, 561). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,212, bei 22° 0,214, bei 44,5° 0,817, bei 55° 1,648 Tle. Azelainsäure (MOLINARI, FENAROLI, B. 41, 2790, Anm. 1). Löst sich in jedem Verhältnis in siedendem Wasser (Gr., A. 130, 209). Sehr leicht löslich in Alkohol (GA., HE.). 100 Tle. Äther lösen bei 11° 1,88 Tle. und bei 15° 2,68 Tle. Säure (GA., HE.).  $n_D^{20}$ : 1,42808;  $n_D^{107,3}$ : 1,43554 (EIJKMAN, R. 12, 275). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1140,1 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, J. pr. [2] 40, 216). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $2,96 \times 10^{-5}$  (BETHMANN, Ph. Ch. 5, 401),  $2,88 \times 10^{-5}$  (VOERMAN, R. 23, 278),  $2,53 \times 10^{-5}$  (SMITH, Ph. Ch. 25, 197). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die zweite Stufe  $k_2$ :  $2,7 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, Ph. Ch. 25, 221),  $2,85 \times 10^{-6}$  (durch Leitfähigkeit bestimmt) (CHANDLER, Am. Soc. 30, 713),  $4,3 \times 10^{-6}$  (durch Leitfähigkeit bestimmt) (WEGSCHEIDER, M. 23, 635). Neutralisationswärme: MASSOL, Bl. [3] 19, 302. — Gibt beim Glühen mit Baryt n-Heptan (DALE, A. 132, 247). Das Calciumsalz gibt bei der trocknen Destillation ein Gemisch von Ketonen  $C_8H_{14}O$ , unter welchen sich eine geringe Menge Azelaon zu befinden scheint (HARRIES, TANK, B. 40, 4556; vgl. auch DALE, SCHORLEMMER, A. 199, 149; MILLER, TSCHITSCHKIN, Z. 31, 414; C. 1899 II, 181).

$NH_4C_9H_{15}O_4$ . Blättchen. In Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz (ARPPE, Z. 1865, 298; GANTTER, HELL, B. 14, 562). —  $(NH_4)_2C_9H_{14}O_4$ . Blättchen. In Wasser sehr leicht löslich. Verliert schon über Schwefelsäure Ammoniak und geht in das saure Salz über (GA., HE.). —  $Na_2C_9H_{14}O_4 + H_2O$ . Blättchen. In Wasser leicht löslich (ARPPE, A. 124, 95; GA., HE.). —  $KC_9H_{15}O_4 + C_9H_{15}O_4$ . Schwer lösliche, kugelige Aggregate (GA., HE.). —  $KC_9H_{15}O_4$ . Kristallmasse (GA., HE.). —  $K_2C_9H_{14}O_4$ . Blättchen (GA., HE.). —  $K_2C_9H_{14}O_4 + 2H_2O$ . Feine, scheibenförmig gruppierte Nadeln (A., A. 124, 95). —  $CuC_9H_{14}O_4$ . Blaugrüner Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen bei 23° 0,010 Tle. Salz (GA., HE.). —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$ . Pulveriger Niederschlag (A., A. 124, 97). 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 0,0015 Tle. Salz (GA., HE.). —  $Ag_2C_9H_{14}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$  (bei 100°). Das Kristallwasser entweicht erst bei 150° (GROTE, A. 130, 209). —  $MgC_9H_{14}O_4 + 3H_2O$ . Fettglänzende Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 3,63 Tle. und bei 100° 4,74 Tle. wasserfreies Salz (GA., HE.). —  $CaC_9H_{14}O_4$ . Körnig-kristallinischer Niederschlag (Gr., A. 130, 210). 100 Tle. Wasser lösen bei 17,5° 0,186 Tle. und bei 100° 0,193 Tle. Salz (GA., HE.). —  $SrC_9H_{14}O_4 + H_2O$ . Undeutliche Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 0,930 Tle. und bei 100° 1,853 Tle. wasserfreies Salz (GA., HE.). —  $SrC_9H_{14}O_4 + 2H_2O$ . Kristallinische Krusten (A., A. 124, 96). —  $Ba(C_9H_{15}O_4)_2$ . Körniges Pulver (A., A. 124, 96). —  $(BaC_9H_{15}O_4)_2 + Ba(C_9H_{15}O_4)_2$ . Körniger Niederschlag (A., A. 124, 96). —  $BaC_9H_{15}O_4 + H_2O$ . Undeutliche Krusten. 100 Tle. Wasser lösen bei 16,5° 0,650 Tle. und bei 100° 0,628 Tle. wasserfreies Salz (GA., HE.). —  $ZnC_9H_{14}O_4$ . Kristallinischer Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen bei 12° 0,026 Tle. Salz (GA., HE.). —  $CdC_9H_{14}O_4$ . Niederschlag, aus feinen Nadelchen bestehend. 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 0,064 Tle. Salz (GA., HE.). — Aluminiumsalz. 100 Tle. Wasser lösen bei 13° 0,0011 Tle. Salz (GA., HE.). —  $PbC_9H_{14}O_4$ . Pulveriger Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 0,006 Tle. Salz (GA., HE.). —  $MnC_9H_{14}O_4 + 2H_2O$ .

Hellrote Flitter und Blättchen (A., Z. 1865, 297). —  $\text{MnC}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag, aus feinen Nadelchen bestehend. 100 Tle. Wasser lösen bei  $14^\circ$  0,206 Tle. und bei  $100^\circ$  0,108 Tle. wasserfreies Salz (GA., HE.). —  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4) + 2 \text{H}_2\text{O}$  (?). Ziegelroter pulveriger Niederschlag (A., A. 124, 97). 100 Tle. Wasser lösen bei  $14,5^\circ$  0,0018 Tle. Salz (GA., HE.). —  $\text{CoC}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Hellrote sechseckige Tafeln. 100 Tle. Wasser lösen bei  $13^\circ$  0,693 Tle. und bei  $100^\circ$  0,225 Tle. wasserfreies Salz (GA., HE.). —  $\text{NiC}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Apfelgrüne Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  0,683 Tle. und bei  $100^\circ$  0,563 Tle. wasserfreies Salz (GA., HE.).

**Monoäthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Erwärmen des Ozonidperoxyds des Linolensäureäthylesters auf dem Wasserbade (E. ERDMANN, BEDFORD, RASPE, B. 42, 1338). — Wachsartig.

**Diäthylester**  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Darst. 1 Mol.-Gew. Azelainsäure, 3 Mol.-Gew. Alkohol und  $\frac{1}{200}$  Schwefelsäure werden 20 Stunden erwärmt (MILLER, ZK. 31, 421; C. 1899 II, 182; vgl. ARPPE, Z. 1865, 298). — Flüssig. Kp:  $291-292^\circ$ ;  $D_4^{20}$ : 0,99060;  $D_4^{25}$ : 0,9766 (M.). — Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, B. 31, 1846. Verhalten gegen Natriumäthylat: DIECKMANN, A. 317, 49.

**Anhydrid**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \text{O}$  (?), s. Syst. No. 2475.

**Dichlorid**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Cl}_2 = \text{ClOC} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{COCl}$ . B. Aus Azelainsäure und Thionylchlorid (BLAISE, KOEHLER, Bl. [4] 5, 692). — Flüssig.  $\text{Kp}_{18}$ :  $166^\circ$  (B., K.);  $\text{Kp}_{13}$ :  $165^\circ$  (ÉTAIX, A. ch. [7] 9, 398).

**Monoamid, Azelainamidsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} = \text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Beim Einleiten von Ammoniak in eine Benzollösung von Azelainsäureanhydrid, neben Azelainsäurediamid (ÉTAIX, A. ch. [7] 9, 402). — Nadeln. F:  $93-95^\circ$ .

**Pelargonyl-azelainamidsäure**  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N} = \text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus dem Oxim der Stearoxylsäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CH}_3$  durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Eintragen des Reaktionsprodukts in Wasser (SPECKERMANN, B. 29, 813). — Zerfällt mit Salzsäure (D: 1,19) bei  $100^\circ$  in Pelargonsäure, Azelainsäure und Ammoniak.

**Azelainsäurediamid**  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Beim Erhitzen von Azelainsäure mit Rhodanammonium (SSOLONINA, ZK. 28, 558). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Benzollösung von Azelainsäureanhydrid, neben Azelainamidsäure (ÉTAIX, A. ch. [7] 9, 402). — Prismen. F:  $175-176^\circ$  (Sso.),  $172^\circ$  (É.). — Gibt mit Natrium und Amylalkohol Enneamethylenglykol (SCHEUBLE, LÖBL, M. 25, 1085).

**Azelainsäuredinitril**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2 = \text{NC} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CN}$ . Darst. Durch Einw. von 2 Tln. Phosphorpentachlorid auf 1 Tl. des fein gepulverten Azelainsäurediamids (SSOLONINA, ZK. 29, 410; C. 1897 II, 848). — Dickes Öl.  $\text{Kp}_{19-20}$ :  $195-196^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird durch Erhitzen mit Kalilauge oder Salzsäure langsam, aber quantitativ in Azelainsäure übergeführt.

**2,8-Dibrom-nonandisäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-azelainsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CHBr} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Man behandelt 30 g Azelainsäure, innig mit 6,5 g Phosphor gemischt, mit 235 g Brom und gießt das Reaktionsprodukt in Wasser (NEUBERG, C. 1906 II, 765). — Gelbliches Öl.

**Dithioazelainsäure, Thioazelainsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{HS} \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{SH}$  bzw.  $\text{HO} \cdot \text{CS} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CS} \cdot \text{OH}$ . B. Durch Erhitzen von Azelainsäurediphenylester mit Natriumhydrosulfid in Alkohol auf höchstens  $110^\circ$  und Zersetzung des gebildeten Natriumsalzes mit Salzsäure (BOUCHONNET, C. r. 140, 1600). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther). F:  $72^\circ$  bis  $74^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin. — Wird durch viel Wasser zersetzt. Bleiacetat fällt aus der Lösung der Säure oder des Natriumsalzes einen gelblich weißen Niederschlag, der rasch braun und darauf schwarz wird. Einw. von Jodjodkaliumlösung auf das Natriumsalz: B., C. r. 140, 1601. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

**2. 3-Methylsäure-octansäure-(8), Heptan- $\alpha,\varepsilon$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl-pimelinsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Behandeln von

Heptan- $\alpha,\alpha,\varepsilon$ -tetracarbonsäuretetraäthylester  $C_8H_{16} \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ , mit alkoholischer Kalilauge und Erhitzen der erhaltenen Säure auf  $200^\circ$  (CROSSLEY, W. H. PERKIN jun., *Soc.* 65, 990). — Öl.  $Kp_{760}$ :  $260-265^\circ$ .

Diäthylester  $C_{13}H_{24}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (CROSSLEY, W. H. PERKIN jun., *Soc.* 65, 990). — Flüssig.  $Kp_{760}$ :  $198-200^\circ$ .

3. 4-Methylsäure-octansäure-(8), Heptan- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Propyl-adipinsäure  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung von Heptan- $\alpha,\delta,\delta$ -tricarbonsäuretriäthylester und Abspaltung von Kohlendioxyd aus der entstandenen Tricarbonsäure (MELLOR, *Soc.* 79, 131). — F:  $55-59^\circ$ . Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $24,4^\circ$ :  $4,2 \times 10^{-5}$ .

4. 2-Methyl-3-methylsäure-heptansäure-(7),  $\varepsilon$ -Methyl-hexan- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Isopropyl-adipinsäure  $C_9H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von  $\varepsilon$ -Methyl-hexan- $\alpha,\delta$ -tricarbonsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$  auf  $180^\circ$  (BLANC, *Bl.* [3] 33, 907; *C. r.* 141, 1032). Durch Verseifen des 1-Isopropyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-diäthylesters mittels überschüssiger alkoholischer Kalilauge bei  $130^\circ$  unter Druck, neben etwas 1-Isopropyl-cyclopentanon-(2) (BOUVEAULT, LOCQUIN, *C. r.* 146, 84, 139; *Bl.* [4] 3, 445, 446). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F:  $63^\circ$  (BL.),  $66-67^\circ$  (BOU., L.).  $Kp_{15}$ :  $222^\circ$  (BOU., L.). Sehr leicht löslich in Wasser und neutralen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther (BOU., L.). — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin fast ausschließlich Monoanilid (BOU., L., *Bl.* [4] 3, 452).

Dimethylester  $C_{11}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 80 g 1-Isopropyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester beim 3-stündigen Kochen mit 0,2 g Natrium in 25 ccm Methylalkohol (KÖTZ, SCHÜLER, *A.* 350, 223). — Öl.  $Kp_{15}$ :  $132-133^\circ$ . — Liefert bei Behandlung mit Natrium 3-Isopropyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-methylester.

Monoäthylester  $C_{11}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei Behandlung von  $\alpha$ -Isopropyl-adipinsäurediäthylester mit Natriumamid, neben vorwiegend 3-Isopropyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [4] 3, 447, 452). —  $Kp_{15}$ :  $185^\circ$ .

Diäthylester  $C_{13}H_{24}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Isopropyl-adipinsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [4] 3, 446). —  $Kp_{15}$ :  $148-149^\circ$ ;  $D_4$ : 0,9876 (B., L., *C. r.* 146, 139; *Bl.* [4] 3, 446, 452). — Geht unter dem Einfluß von Natrium oder Natriumamid in 3-Isopropylcyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester über (B., L.; s. a. KÖTZ, SCHÜLER, *A.* 350, 225).

5. 2-Methyl-4-methylsäure-heptansäure-(1), Heptan- $\beta,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl-glutarsäure, symm. Methyl-propyl-glutarsäure  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Existiert in zwei diastereoisomeren Formen. B. Beide Formen entstehen beim Erhitzen der  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl- $\alpha'$ -carboxy-glutarsäure, welche durch Kondensation von  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester und Natrium-propylmalonsäureester und nachfolgende Verseifung gewonnen wird (BISCHOFF, TIGERSTEDT, *B.* 23, 1940).

a) Hochschmelzende  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl-glutarsäure  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Darst. Man erwärmt  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl- $\alpha'$ -carboxy-glutarsäure mit konz. Salzsäure bis zur Beendigung der Kohlendioxyd-Entwicklung und erhitzt das erhaltene Säuregemisch mit Salzsäure im Druckrohr auf  $270^\circ$  (BISCHOFF, TIGERSTEDT, *B.* 23, 1940). — Undeutlich krystallinisch. F:  $101-102^\circ$ . Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $5,9 \times 10^{-5}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 488).

b) Niederschmelzende  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl-glutarsäure  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Darst. Man erhitzt die  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl- $\alpha'$ -carboxy-glutarsäure auf  $270^\circ$ , destilliert und verwandelt das erhaltene Anhydrid durch Kochen mit Wasser in die Säure zurück (BISCHOFF, TIGERSTEDT, *B.* 23, 1940). — Nadeln (aus Ligroin). F:  $51-53^\circ$ . Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $5,4 \times 10^{-5}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 488).

6. **2,5-Dimethyl-heptandisäure,  $\beta$ -Methyl-hexan- $\alpha,\varepsilon$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\beta'$ -Dimethyl-pimelinsäure**  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht bei  $1\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen von 17 g 1,4-Dimethyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit einer Lösung von 0,3 g Natrium in 17 cem Alkohol; man verseift ihn durch heiße Salzsäure (KÖTZ, A. 357, 203). —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$ .

Diäthylester  $C_{13}H_{24}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. S.  $\alpha,\beta'$ -Dimethyl-pimelinsäure. — Öl.  $Kp_{12}$ :  $152-153^\circ$  (KÖTZ, A. 357, 203).

7. **2-Methyl-5-methylsäure-heptansäure-(7),  $\varepsilon$ -Methyl-hexan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, Isoamylbernsteinsäure**  $C_9H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Isobutyl-itacon-, -citracon- oder -mesacon-säure durch Reduktion in saurer Lösung mit Natriumamalgam (FITTIG, SCHIRMACHER, A. 304, 306). Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Isoamyl-äthan- $\alpha,\beta$ -tricarbonsäure (F., SCH., A. 304, 308). Beim Verseifen von  $\alpha$ -Isoamyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester (LAWRENCE, P. Ch. S. No. 212; C. 1899 II, 254). — F:  $83-84^\circ$  (L., P. Ch. S. No. 226; C. 1900 II, 370). Sehr leicht löslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin (F., SCH.). — Beginnt schon wenig über dem Schmelzpunkt Wasser abzuspalten (F., SCH.). —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$ . Niederschlag, in Wasser schwer löslich (F., SCH.). —  $CaC_9H_{14}O_4$ . In der Hitze schwerer in Wasser löslich als in der Kälte (F., SCH.). —  $BaC_9H_{14}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Ähnelt dem Calciumsalz (F., SCH.).

3,4-Dibrom-2-methyl-5-methylsäure-heptansäure-(7), [ $\alpha,\beta$ -Dibrom-isoamyl]-bernsteinsäure, Isobutylitaconsäure-dibromid  $C_9H_{14}O_4Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Addition von Brom an die Isobutylitaconsäure in Chloroform-  
 $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CHBr \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$   
 lösung, neben viel Brom-isobutylisoparaconsäure (Syst.

No. 2619) (FITTIG, ERLÉNACH, A. 304, 315). — Kryställchen (aus Aceton-Ligroin). F:  $210^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser und Chloroform, leicht in Aceton. Liefert beim Stehen in alkalischer Lösung oder beim Kochen mit Wasser Isobutylitaconsäure  
 $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CH \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2619).

4,5-Dibrom-2-methyl-5-methylsäure-heptansäure-(7),  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Brom-isoamyl]- $\alpha$ -brom-bernsteinsäure, Isobutyl-ita-dibrom-brenzweinsäure, Isobutylitaconsäure-dibromid  $C_9H_{14}O_4Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Isobutyl-itaconsäure und Brom in Wasser (FITTIG, KRAENCKER, A. 331, 142). — Warzen oder Krusten. F:  $168-171^\circ$ . Sehr leicht löslich in Äther, schwer in Chloroform und Ligroin. — Beim Erwärmen mit Wasser entsteht Bromisooctensäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ,  
 Isobutaconsäure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CO_2H) \cdot CH$  und etwas Brom-isobutylparaconsäure  
 $C_4H_9 \cdot CH \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2$

8. **2,6-Dimethyl-heptandisäure, Heptan- $\beta,\zeta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-pimelinsäure**  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Existiert in zwei diastereoisomeren Formen (Para-Form und Anti-Form). B. Beide entstehen gleichzeitig bei den folgenden Reaktionen: Beim Verseifen von  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -diacetyl-pimelinsäureester durch verdünnte alkoholische Kalilauge, neben anderen Verbindungen (KIPPING, MACKENZIE, Soc. 59, 577). Beim Kochen von  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-pimelinsäurediäthylester mit konz. Kalilauge und Erwärmen der erhaltenen Säure mit konz. Schwefelsäure (ZELINSKY, B. 24, 4004). Der Diäthylester (Gemisch beider stereoisomerer Formen (?)) ( $Kp_{80}$ :  $190-191^\circ$ ) entsteht aus Methylacetessigester, Natriumäthylat und Trimethylenbromid bei Gegenwart von wasserhaltigem Alkohol (KIPPING, Soc. 67, 140). Man trennt die isomeren Formen, die leicht flüssig bleiben, durch Darstellung der Anilide; das Anilid der Parasäure ist viel weniger löslich als jenes der Antisäure (KIPPING, Soc. 67, 147).

a) **Para- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-pimelinsäure**  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Monoklin prismatische (POPE, Soc. 67, 150) Krystalle (aus Wasser). F:  $81-81,5^\circ$  (KIPPING, Soc. 67, 149). 100 Tle. Wasser lösen bei  $15^\circ$  1,17 Tle. (K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, weniger in Petroläther (K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $3,44 \times 10^{-6}$  (WALKER, Soc. 67, 150). —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$  (K., MACKENZIE, Soc. 59, 579). —  $BaC_9H_{14}O_4$  (K., M.).

b) *Anti- $\alpha$ '-dimethyl-pimelinsäure*  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *Spezielle Bildungsweise.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ '-Dimethyl- $\alpha$ '-dicarboxy-pimelinsäure auf 200–220° (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 831; vgl. K., *Soc.* 67, 143). — Rhombische (POPE, *Soc.* 67, 152) Krystalle (aus Wasser). F: 76–76,5° (K.). 100 Tle. lösen bei 15° 2,206 Tle. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, weniger in Petrol-äther (KIPPING, *Soc.* 67, 149). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,43 \times 10^{-5}$  (WALKER, *Soc.* 67, 150).

Diäthylester  $C_{13}H_{24}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 831). — Flüssig.  $Kp_{100}$ : 195–196°;  $D_4^{20}$ : 0,9817;  $D_4^{25}$ : 0,9728. Mischbar mit Alkohol.

9. *3,3-Dimethyl-heptandisäure,  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-pentan- $\alpha$ , $\epsilon$ -dicarbonsäure,  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-pimelinsäure*  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation der 4,4-Dimethyl-octanon-(2)-säure-(8) mit Brom und Natronlauge (LÉSER, *Bl.* [3] 21, 548). Durch Oxydation von 3,3-Dimethyl-octanon-(7)-säure-(1) mit Brom und Kalilauge (WALLACE, KÖHLER, A. 339, 110). Durch 15-stündiges Erhitzen des Triäthyl-esters  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  mit Salzsäure (BLANC, *C. r.* 149, 998; *Bl.* [4] 3, 299). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 104° (L.), 102–103° (W., K.). Schwer löslich in Wasser (B.). — Gibt beim Destillieren des Calciumsalzes mit Natronkalk 1,1-Dimethyl-cyclohexanon-(3) (L.; W., K.).

10. *3,3-Dimethylsäure-heptan, Heptan- $\gamma$ , $\gamma$ -dicarbonsäure, Äthylbutyl-malonsäure*  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht aus 14 g Äthylmalonsäurediäthylester, einer Lösung von 1,7 g Natrium in 20 cm Alkohol und 13,5 g Butyljodid beim 6-stündigen Erwärmen auf dem Wasserbade; man verseift ihn durch Kochen mit der berechneten Menge 30%iger wäbr. Kalilauge (RAPER, *Soc.* 91, 1837). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 116°. Zerfällt bei 165° in  $CO_2$  und  $\alpha$ -Äthyl-capronsäure.

Diäthylester  $C_{13}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Flüssig.  $Kp$ : 235–245° (RAPER, *Soc.* 91, 1837).

11. *3-Methyl-4-methylsäure-heptansäure-(1),  $\beta$ -Methyl-hexan- $\alpha$ , $\gamma$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -propyl-glutarsäure*  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

2,3-Dibrom-3-methyl-4-methylsäure-heptannitril-(1)  $C_9H_{13}O_2NBr_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CBr(CH_3) \cdot CHBr \cdot CN$ . B. Aus dem  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -propyl-glutaconsäure-mono-nitril  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CN$  durch Brom (GUARESCHI, *C.* 1907 I, 459). — Schmilzt gegen 145°.

12. *3,4-Dimethylsäure-heptan, Heptan- $\gamma$ , $\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ '-propyl-bernsteinsäure*  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . Existiert in zwei diastereoisomeren Formen. B. Beide Formen entstehen gleichzeitig bei folgenden Reaktionen: Beim Kochen von p-Diäthyl-dioxybenzochinon  $OC \begin{smallmatrix} C(OH):C(C_2H_5) \\ C(C_2H_5):C(OH) \end{smallmatrix} CO$  mit wäbr. Natronlauge (FICHTER, A. 361, 388). Beim Kochen von  $\alpha$ -Keto- $\beta$ -äthyl- $\gamma$ -propyl-butyrolacton- $\gamma$ -carbonsäure mit 5%iger Natronlauge (F., A. 361, 391). Die Trennung der beiden Formen erfolgt durch Krystallisation aus Wasser, in dem die hochschmelzende schwerer löslich ist.

a) Hochschmelzende  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ '-propyl-bernsteinsäure  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . Krystalle. F: 178–179°. In Wasser weniger löslich als die niedrigschmelzende Säure (F., A. 361, 388). —  $BaC_9H_{14}O_4 + H_2O$ . Krystallpulver. Schwer löslich in heißem Wasser.

Diäthylester  $C_{13}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (FICHTER, A. 361, 389). — Farbloses Öl.  $Kp_{16}$ : 134–135°. — Liefert bei der Verseifung die hochschmelzende Säure zurück.

b) Niedrigschmelzende  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ '-propyl-bernsteinsäure  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . Krystalle. F: 97–98°. In Wasser leichter löslich als die hochschmelzende Säure (F., A. 361, 389).

13. **3-Methyl-5-methylsäure-heptansäure-(1).  $\beta$ -Methyl-hexan- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure.  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-adipinsäure**  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifen eines Esters der 3-Methyl-1-äthyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure, zuerst mit Natriumäthylat bei  $170^\circ$ , dann mit Kalilauge (HALLER, DESFONTAINES, C. r. 140, 1206; vgl. D., C. r. 138, 211). — F:  $97-98^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} +13.31'$  (0,1355 g gelöst in 10 ccm Alkohol).

14. **3,5-Dimethylsäure-heptan, Heptan- $\gamma,\varepsilon$ -dicarbonsäure.  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-glutarsäure**  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Existiert in einer hochschmelzenden, einer niedrigschmelzenden Form und in einer Mischform. B. Die beiden ersten entstehen gleichzeitig bei der Reduktion der  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha'$ -diäthyl-glutarsäure mit Jodwasserstoffsäure. Die hochschmelzende Form läßt sich leicht ausscheiden; durch systematische fraktionierte Krystallisation des verbleibenden Produkts gelingt die Isolierung der niedrigschmelzenden Form (REFORMATSKI, *Ж.* 34, 364, 367; C. 1902 II, 107).

a) Hochschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-glutarsäure  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Darst. Man kocht bis zur neutralen Reaktion 125 g  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxyglutarsäureester  $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  mit einer Lösung von 17,3 g Natrium in 250 g absolutem Alkohol und 125 g Äthyljodid, verjagt den Alkohol und versetzt den Rückstand mit Wasser; man destilliert das ausgeschiedene Öl im Vakuum und verseift den Ester durch Schwefelsäure (AUWERS, SINGHOF, A. 292, 205; vgl. GUTHZEIT, DRESSSEL, A. 256, 187). Man krystallisiert das Reaktionsprodukt aus Wasser und Ligroin um (A., S.). — Monoklin prismatische (TARASSENKO) Krystalle. F:  $119,5-120^\circ$  (REFORMATSKI, *Ж.* 34, 364; C. 1902 II, 107),  $118-119^\circ$  (A., S.). 100 Tle. Wasser lösen bei  $19^\circ$  0,8095 Tle. Säure (R.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Ligroin (A., S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $5,5 \times 10^{-5}$  (BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 406), bei  $11^\circ$ :  $5,342 \times 10^{-5}$  (PFAFF, A. 292, 207). — Gibt mit Acetylchlorid ein Anhydrid (R.). —  $K_2C_9H_{14}O_4$ . Strahlig-krystallinische Masse (R.).

b) Niedrigschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-glutarsäure  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. S. oben. — Monoklin prismatische (TARASSENKO. *Ж.* 34, 367; C. 1902 II, 107) Krystalle. F:  $93,5-94,5^\circ$  (REFORMATSKI, *Ж.* 34, 368; C. 1902 II, 107). 100 Tle. Wasser lösen bei  $19^\circ$  1,5280 Tle. (R.). — Gibt kein Anhydrid mit Acetylchlorid (R.). —  $K_2C_9H_{14}O_4$ . Haarförmige Masse (R.).

c) Mischform aus hochschmelzender und niedrigschmelzender  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-glutarsäure  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus gleichen Teilen der hochschmelzenden und der niedrigschmelzenden Form (REFORMATSKI, *Ж.* 34, 369; C. 1902 II, 107). — F:  $76-78^\circ$  (vgl. auch AUWERS, SINGHOF, A. 292, 207).

15. **4,4-Dimethylsäure-heptan, Heptan- $\delta,\delta$ -dicarbonsäure, Dipropylmalonsäure**  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Malonsäureester, Propyljodid und Zink; man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge (FÜRTH, M. 9, 318). — Krystallkörner (aus Chloroform). F:  $158^\circ$  (F.). Molekulare Verbrennungswärme für konstanten Druck: 1146,1 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 114). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei  $25^\circ$ :  $1,12 \times 10^{-2}$  (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 201), für die zweite Stufe  $k_2$ :  $0,05 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei  $100^\circ$  bestimmt) (SM., *Ph. Ch.* 25, 224).

**Monoäthylester**  $C_{11}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Kaliumsalz entsteht aus dem Diäthylester durch Erwärmen mit einer unzureichenden Menge methylalkoholischer Kalilauge (CRICHTON, Soc. 89, 929). — Das Kaliumsalz liefert bei der Elektrolyse in wäbr. Lösung ein Gemisch von Estern der  $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -propyl-acrylsäure, Di-n-propyl-glykolsäure und Tetrapropylbernsteinsäure.

**Diäthylester**  $C_{13}H_{24}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. S. Dipropylmalonsäure. — Darst.: MICHAEL, J. pr. [2] 72, 551. — Kp:  $248-249^\circ$  (korr.).

**Dichlorid**  $C_9H_{14}O_4Cl_2 = ClOC \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot COCl$ . B. Aus Dipropylmalonsäure und Phosphorpentachlorid (E. FISCHER, DILTHEY, B. 35, 855). — Kp:  $221-223^\circ$ .

**Äthylester-amid**  $C_{11}H_{21}O_3N = H_2N \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Dipropylcyanessigester beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf  $100^\circ$  (CONRAD, ZART, A. 340, 350; MERCK, D. R. P. 162280, 163200; C. 1905 II, 725, 1141). Aus Malonamidsäureäthylester durch Einw. von Propyljodid und Natriumäthylat (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 182045; C. 1907 I, 1232). — Weiße Nadeln. F:  $92^\circ$  (C., Z.). — Gibt mit Harnstoff bei Gegenwart von

Natriumäthylat unter Entwicklung von Ammoniak C.C-Dipropyl-barbitursäure (C., Z.; Chem. Fabr. Sch.).

**Diamid**  $C_6H_{18}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C(C_3H_7)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Dipropylmalonsäuredichlorid durch Eintropfen in ätherisches Ammoniak oder Verreiben mit Ammoniumcarbonat (E. FISCHER, DILTHEY, B. 35, 855). Durch Erwärmen von Dipropylcyanacetamid mit konz. Schwefelsäure (CONRAD, ZART, A. 340, 343; MERCK, D. R. P. 162280; C. 1905 II, 725). Aus C.C-Dipropyl-thiobarbitursäure mit 3%igem Natriumamalgam in wäßr. Suspension (EINHORN, A. 359, 178). — Nadeln (aus Wasser). F: 214° (korr.) (F., D.), 210° (E.). Löslich in 72 Tln. siedendem Wasser (F., D.).

**Äthylester-nitril, Dipropylcyanessigsäureäthylester**  $C_{11}H_{19}O_3N = NC \cdot C(C_3H_7)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Cyanessigeste, Propyljodid und Natriumäthylat (CONRAD, A. 340, 319). — Kp: 241–242°. D<sub>4</sub>: 0,937.

**Amid-nitril, Dipropylcyanacetamid**  $C_9H_{15}ON_2 = NC \cdot C(C_3H_7)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von Cyanacetamid mit Natriumäthylat und Propylbromid (ERRERA, G. 26 I, 204). Durch Erhitzen von Dipropylcyanethylharnstoff  $(C_3H_7)_2C(CN) \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  mit Natriumäthylat auf 120° (CONRAD, ZART, A. 340, 342). — F: 152–153° (E.), 153° (C., Z.). Löslich in Äther und Alkohol (C., Z.), unlöslich in Ligroin (E.).

**Dinitril, Dipropylmalonitril**  $C_9H_{14}N_2 = NC \cdot C(C_3H_7)_2 \cdot CN$ . B. Beim Erhitzen von Dipropylcyanacetamid mit Phosphorpentoxyd auf 170° (ERRERA, BERTÈ, G. 26 II, 222). — Krystalle (aus Ligroin). F: 46–47°. Kp: 223,5° (korr.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium entstehen Dipropylacetamid und 4-Amino-4-methyl-heptan  $(C_3H_7)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ .

16. **3-Methoxyäthyl-hexandisäure,  $\beta$ -Isopropyl-butan- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Isopropyl-adipinsäure**  $C_9H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) **Inaktive  $\beta$ -Isopropyl-adipinsäure**  $C_9H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man behandelt  $\delta$ -Brom- $\beta$ -isopropyl-n-valeriansäureester in Gegenwart von etwas Natriumjodid mit Kaliumcyanid und verseift den entstehenden Nitrilsäureester mit Kalilauge (BLANC, Bl. [4] 3, 294). — Krystalle (aus stark verdünnter Ameisensäure). F: 85°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig und Ameisensäure.

b) **Präparate von  $\beta$ -Isopropyl-adipinsäure, deren optisches Verhalten nicht festgestellt ist.**

$\beta$ -Isopropyl-adipinsäure aus Tetrahydrocarvon  $C_9H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation der aus Tetrahydrocarvon erhältlichen  $\beta$ -Isopropyl- $\delta$ -aceto-n-valeriansäure  $C_9H_{16}O_4 = CH(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  mit Hypobromit (WALLACH, KÖHLER, A. 339, 113). — F: 75–76°. —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$ .

$\beta$ -Isopropyl-adipinsäure aus  $\beta$ -Phellandren  $C_9H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation des aus  $\beta$ -Phellandren erhältlichen 1-Isopropyl-cyclohexanons-(4) mit Chromsäure (in Schwefelsäure) (WALLACH, A. 343, 33). — F: ca. 70°. —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$ .

17. **2-Methyl-4-äthylsäure-hexansäure-(6),  $\beta$ -Isobutyl-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Isobutyl-glutarsäure**  $C_9H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Durch 30-stündiges Kochen von Isoamylidenbismalonester mit der achtfachen Menge 20%iger Salzsäure (KNOEVENAGEL, B. 31, 2590). Man erwärmt 1 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd und 2 Mol.-Gew. Malonsäure mit  $\frac{1}{100}$  Mol.-Gew. Piperidin etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß und erhitzt dann im Vakuum zur Abspaltung von Kohlendioxyd (K., D. R. P. 156560, 161171; C. 1905 I, 56; II, 179). — Nadeln (aus Wasser). F: 48° (K., B. 31, 2590). Kp<sub>12</sub>: 205° (K., D. R. P. 161171). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig, Wasser; ziemlich leicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (K., B. 31, 2590). —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$ . Weißer körniger Niederschlag (K., B. 31, 2590).

**Diäthylester**  $C_{13}H_{24}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff. — Kp: 262–263° (KNOEVENAGEL, B. 31, 2590).

18. **3-Methyl-3-äthylsäure-hexansäure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -propyl-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -propyl-glutarsäure**  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Aus  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -propyl- $\alpha,\alpha$ -dicyan-glutarsäureimid durch Einw. von 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, C. 1901 I, 821). — Nadeln (aus Wasser). F: 92°. —  $ZnC_9H_{14}O_4$ .

**19. 2,2-Dimethyl-3-methylsäure-hexansäure-(1),  $\beta$ -Methyl-hexan- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -propyl-bernsteinsäure**  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen der Säure  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ , dargestellt durch Erhitzen von 202 g Propylmalonsäurediäthylester mit 195 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester, 23 g Natrium und 200 g Xylol auf 180–200° und Verseifung des Kondensationsproduktes (BISCHOFF, *B.* **24**, 1056). — Rhombisch bipyramidale (Doss, *B.* **24**, 1059) Prismen (aus kaltem Wasser). *F*: 145° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **77**, 1306), 140° (Bl.). 1 Tl. löst sich bei 17,5° in 230 Tln. Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff (Bl.). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 25°:  $5,51 \times 10^{-4}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 475),  $6,0 \times 10^{-4}$  (Bo., S.). — Liefert ein flüssiges Anhydrid (Bo., S.). Wird von Salzsäure bei 250° nicht verändert (Bl.). Gibt eine Anilsäure vom Schmelzpunkt 166–167° (Bo., S.). —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$  (Bo., S.).

**20. 2,2,5-Trimethyl-hexandisäure.  $\beta$ -Methyl-hexan- $\beta,\epsilon$ -dicarbonsäure.  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trimethyl-adipinsäure**  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

a) *Inaktive  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trimethyl-adipinsäure*  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von inaktivem 1.1.4-Trimethyl-cyclohexanon-(2) mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung (AUWERS, HESSENLAND, *B.* **41**, 1815). Durch Erhitzen von  $\epsilon$ -Methyl-hexan- $\beta,\beta$ - $\epsilon$ -tricarbonsäure  $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$  auf ihren Schmelzpunkt (BLANC, *C. r.* **145**, 682; *Bl.* [4] **3**, 290). — Prismen (aus verdünnter Ameisensäure) (B.). *F*: 117° (A., H.), 113–114° (B.). Schwer löslich in Wasser, leichter in verdünnter Ameisensäure (B.).

b)  *$\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trimethyl-adipinsäure aus Pulegon*  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (über das optische Verhalten dieser Säure liegt keine Angabe vor). Bei der Oxydation des Pulegons mittels Kaliumpermanganatlösung oder besser mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung, neben  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -acetyl-buttersäure, asymm. Dimethyl-bernsteinsäure und Fettsäuren (WALLACH, KEMPE, *A.* **329**, 91). — Kryställchen (aus siedendem Wasser). *F*: 114–115°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes entsteht 1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(2) (W., K.). —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$  (W., K.).

**21. 2-Methyl-3,3-dimethylsäure-hexan.  $\beta$ -Methyl-hexan- $\gamma,\gamma$ -dicarbonsäure, Propylisopropylmalonsäure**  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

**Mononitril, Propylisopropylcyanessigsäure**  $(C_9H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ .

a) *Rechtsdrehende Form, d-Propylisopropylcyanessigsäure*  $C_9H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Man erwärmt inaktive Propylisopropylcyanessigsäure mit Brucin in wäBr. Lösung, läßt die filtrierte Lösung in der Kälte stehen und zerlegt das sich ausscheidende Brucinsalz der d-Säure mit verdünnter Schwefelsäure (E. FISCHER, FLATAU, *C.* **1909** II, 688; *B.* **42**, 2986). — Krystalle. *F*: 94–95° (korr.). Leicht löslich, außer in Petroläther;  $[\alpha]_D^{20}$ : +11,5° (in Toluol; 0,3448 g Substanz in 1,6560 g Lösung).

b) *Links-drehende Form, l-Propylisopropylcyanessigsäure*  $(C_9H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Man setzt inaktive Propylisopropylcyanessigsäure mit Brucin in Wasser um, filtriert das zunächst sich ausscheidende Brucinsalz der d-Säure ab, gewinnt aus der Mutterlauge des Salzes die Säure zurück, setzt diese in warmem Wasser mit Morphin um und zerlegt das sich ausscheidende Morphinsalz der l-Säure in warmem Wasser mit verdünnter Schwefelsäure (E. FISCHER, FLATAU, *B.* **42**, 2988). Aus der inaktiven Propylisopropylcyanessigsäure durch Spaltung mittels Morphins (Fl., Fl.). — Krystalle (aus Äther). *F*: 90°.  $[\alpha]_D^{20}$ : –10,5° (in Toluol; 0,1530 g Substanz in 1,4707 g Lösung).

c) *Inaktive Form, dl-Propylisopropylcyanessigsäure*  $C_9H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Der Äthylester entsteht aus Isopropylcyanessigsäure-äthylester mit Propylbromid und alkoholischem Natriumäthylat; man verseift ihn mittels wäBr. alkoholischer Kalilauge (E. FISCHER, FLATAU, *C.* **1909** II, 688; *B.* **42**, 2984). — Sirup; erstarrt bei mehrtägigem Stehen in der Kälte zu einer Krystallmasse, die zum größten Teil bei 40° schmilzt und bei 48° vollständig geschmolzen ist.  $Kp_{15}$ : 168–169°. Sehr wenig löslich in Wasser; schwer in Petroläther, sonst leicht löslich. — Löst sich mittels Brucins in die optisch aktiven Komponenten spalten. — Silbersalz. Farbloser Niederschlag. — Calciumsalz. Krystalle, leicht löslich. — Bariumsalz. Krystalle, leicht löslich. —  $Pb(C_9H_{14}O_2N)_2$ . Prismen.

dl-Propylisopropylecyanessigsäureäthylester  $C_{11}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Siehe oben unter c. — Öl.  $Kp_{740}$ : 242–243° (korr.);  $Kp_{11-13}$ : 113–114°.  $D_{20}^{20}$ : 0,943. Merkllich löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther (E. FISCHER, FLATAU, C. 1909 II, 688; B. 42, 2984).

22. 2-Methyl-3,4-dimethylsäure-hexan,  $\beta$ -Methyl-hexan- $\gamma,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -isopropyl-bernsteinsäure  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

a) Hochschmelzende Form  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von Dioxythymochinon mit wäbr. Natronlauge, neben der niedrigschmelzenden Form (FICHTER, A. 361, 397). Man verseift  $\beta$ -Methyl-hexan- $\gamma,\delta$ -tricarbonsäure-triäthylester  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$  und erhitzt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure im geschlossenen Rohr (F., A. 361, 399). — Nadeln (aus Wasser). F: 210°. —  $CaC_9H_{14}O_4 + H_2O$ . Blättchen.

b) Niedrigschmelzende Form  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von Dioxythymochinon mit wäbr. Natronlauge, neben der hochschmelzenden Form (FICHTER, A. 361, 397). — Würfelförmige Krystalle (aus Wasser). F: 96°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. —  $CaC_9H_{14}O_4 + H_2O$ . Nadeln. Ist in kaltem Wasser weniger löslich als das Salz der hochschmelzenden Form.

23. 5-Methyl-2,3-dimethylsäure-hexan,  $\epsilon$ -Methyl-hexan- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isobutyl-bernsteinsäure  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Existiert in zwei diastereoisomeren Formen. B. Beide Formen entstehen durch Verseifung von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isobutyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester mit alkoholischer Kalilauge und nachfolgendes Kochen mit 50%iger Schwefelsäure (BONE, SPRANKLING, Soc. 77, 1303).

a) Hochschmelzende Form, „trans- $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isobutyl-bernsteinsäure“  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . F: 133°. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,36 \times 10^{-4}$ . — Gibt ein flüssiges Anhydrid. Liefert eine Anilsäure vom Schmelzpunkt 132–133°.

b) Niedrigschmelzende Form, „cis- $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isobutyl-bernsteinsäure“  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . F: 88–90°. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $4,27 \times 10^{-4}$ . — Gibt ein flüssiges Anhydrid. Liefert eine Anilsäure vom Schmelzpunkt 94–96°.

24. 2-Methyl-3-methoxythyl-pentandisäure,  $\beta$ -Isopropyl-butan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropyl-glutarsäure  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3 \cdot CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ .

a) Hochschmelzende Form, „cis- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropyl-glutarsäure“  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3 \cdot CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus  $\beta$ -Isopropyl-butan- $\alpha,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure  $CH_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3 \cdot CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$  durch Erhitzen auf 200° (NOYES, Am. Soc. 23, 401; N., DOUGHTY, B. 36, 948; Am. Soc. 27, 237). Bei der Oxydation der Thujamenthoketonsäure  $CH_3 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3 \cdot CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$  (Syst. No. 281) mit Natriumhypobromit, neben einer in Wasser und Äther leichter löslichen Säure (WALLACE, B. 30, 427; A. 323, 358). Neben niedrigschmelzender  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropyl-glutarsäure bildet sich das Imid der hochschmelzenden  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropyl-glutarsäure, wenn man  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäurediäthylester  $CH_3 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$  mit methylalkoholischer Kalilauge verseift und die entstandene Säure mit konz. Salzsäure kocht; man entzieht dem Gemisch die niedrigschmelzende  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropyl-glutarsäure durch Sodalösung und verseift das Imid (Syst. No. 3201) der hochschmelzenden Säure durch Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure (HOWLES, THORPE, UDALL, Soc. 77, 946; vgl. auch TH., YOUNG, Soc. 63, 359). — Durchsichtige Prismen (aus Äther) oder fettglänzende Blättchen (aus heißem Wasser) (W.). Schmilzt bei 137–138° (nach vorherigem Erweichen) (W.), 137° (H., TH., U.), 136° (N.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, unlöslich in Ligroin (N.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° teilweise in die trans-Säure umgewandelt (H., TH., U.). —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$  (W., A. 323, 359).

b) Niedrigschmelzende Form, „trans- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropyl-glutarsäure“  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3 \cdot CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Neben dem Imid der cis-Säure beim Verseifen von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäureester erst mit methyl-

alkoholischer Kalilauge, dann mit heißer Salzsäure (HOWLES, THORPE, UDALL, *Soc.* 77, 946). — Krystalle (aus Wasser). F: 101°. — Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das Anhydrid (Syst. No. 2475) der hochschmelzenden Säure.

25. **3,3-Diäthyl-pentandisäure,  $\beta,\beta$ -Diäthyl-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\beta,\beta$ -Diäthyl-glutarsäure**  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta,\beta$ -Diäthyl- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-glutarsäureimid mit 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, *C.* 1901 I, 821). — Nadeln (aus Wasser). F: 108°.

26. **2,2,4-Trimethyl-3-methylsäure-pentansäure-(1),  $\beta,\delta$ -Dimethyl-pentan- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -isopropyl-bernsteinsäure**  $C_9H_{16}O_4 = (CH_3)_2C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Man führt  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester in  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -isopropyl- $\alpha'$ -cyanbernsteinsäureester über, verseift und spaltet  $CO_2$  ab (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 77, 1305). — F: 141–142°. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,58 \times 10^{-4}$ . — Gibt ein flüssiges Anhydrid. Liefert eine Anilsäure vom Schmelzpunkt 197–199°. —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$ .

27. **2,2,4,4-Tetramethyl-pentandisäure,  $\beta,\delta$ -Dimethyl-pentan- $\beta,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-glutarsäure**  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in zugeschmolzenem Rohr auf die symmetrische  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha'$ -tetramethyl-glutarsäure bei 130–135° (MICHAILENKO, JAWORSKI, *Jk.* 32, 329; *C.* 1900 II, 529; vgl. BLAISE, *C. r.* 126, 1810). — Krystalle. F: 185–186° (M., J.). In kaltem Wasser schwer löslich, in heißem Wasser löslich (M., J.). —  $KC_9H_{15}O_4$ . Nadeln, in Wasser leicht löslich (M., J.). —  $K_2C_9H_{14}O_4 + 2H_2O$ . Prismen, in Wasser leicht löslich (M., J.). —  $Ba(C_9H_{15}O_4)_2 + 2H_2O$  (?) (M., J.). —  $BaC_9H_{14}O_4 + 3H_2O$  (bei 120° wasserfrei) (M., J.). —  $PbC_9H_{14}O_4 + 2H_2O$  (bei 140° wasserfrei). Nadeln, in Wasser wenig löslich (M., J.).

28. **2,3,3,4-Tetramethyl-pentandisäure,  $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-pentan- $\beta,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\beta,\beta,\alpha'$ -Tetramethyl-glutarsäure**  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

a) Hochschmelzende Form, „cis- $\alpha,\beta,\beta,\alpha'$ -Tetramethyl-glutarsäure“  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Neben niedrigschmelzender  $\alpha,\beta,\beta,\alpha'$ -Tetramethyl-glutarsäure bildet sich das Imid der hochschmelzenden Säure, wenn man Natrium-methylcyanessigester mit der äquivalenten Menge  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäureester 24 Stunden in Alkohol erhitzt, dann noch mit überschüssigem Methyljodid 6 Stunden erhitzt, das Reaktionsprodukt mit methylalkoholischer Kalilauge verseift und dann mit konz. Salzsäure kocht; man entzieht dem Gemisch die niedrigschmelzende Säure durch Sodalösung und verseift das Imid (Syst. No. 3201) der hochschmelzenden Säure durch 2-stündiges Kochen mit 50%iger Schwefelsäure (THORPE, YOUNG, *Soc.* 77, 941; vgl. auch TH., Y., *Soc.* 83, 359). — Platten (aus Wasser). F: 140°. —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$ .

b) Niedrigschmelzende Form, „trans- $\alpha,\beta,\beta,\alpha'$ -Tetramethyl-glutarsäure“  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben dem Imid der cis-Säure beim Verseifen des  $\alpha,\beta,\beta,\alpha'$ -Tetramethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäureesters (erst mit methylalkoholischer Kalilauge, dann mit heißer Salzsäure) (THORPE, YOUNG, *Soc.* 77, 941). — Nadeln (aus Salzsäure). F: 98°. — Gibt mit Essigsäureanhydrid das Anhydrid (Syst. No. 2475) der cis-Säure. —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$ .

29. **Dicarbonsäure  $C_9H_{16}O_4$  aus Camphersäure.** B. Beim Schmelzen von Camphersäure mit Ätznatron (CROSSLEY, W. H. PERKIN jun., *Soc.* 73, 42). —  $Kp_{50}$ : 254–257°. Sehr leicht löslich in Wasser. Das Anhydrid zeigt  $Kp_{35}$ : 185–190°. —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$ . Unlöslicher Niederschlag.

30. **Dicarbonsäure  $C_9H_{16}O_4$  aus Phellandral.** B. Bei der Oxydation des Phellandral's mit Kaliumpermanganat, neben geringen Mengen einer bei 115–116° schmelzenden Säure (SCHIMMEL & Co., *C.* 1904 II, 1470). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol + Petroläther). F: 70–72°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther. —  $Ag_2C_9H_{14}O_4$ . Schwer löslich in Wasser.

9. Dicarbonsäuren  $C_{10}H_{18}O_4$ .

1. *Decandisäure, Octan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, Sebacinsäure*  $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ . B. Bei der trocknen Destillation von Ölsäure oder von Ölsäure enthaltenden Fetten (REDTENBACHER, A. 35, 188). Beim Ranzigwerden der Fette und der Ölsäure (SCALA, C. 1898 I, 439). Bei der Destillation von Ricinolsäure oder Ricinusöl mit Ätzkali (BOUIS, A. 80, 303; 92, 396; 97, 34). Beim Kochen von Stearinsäure mit Salpetersäure (ARPPE, Z. 1865, 296). Bei der Oxydation von *l.x.5*-Trioxypalmitinsäure mit Kaliumpermanganat (ENDEMANN, C. 1908 I, 1861). Beim Kochen von Walrat mit Salpetersäure (ARPPE, Z. 1865, 296). Bei der Oxydation von Jalapin und Jalapinsäure mit Salpetersäure (W. MAYER, A. 83, 143; 95, 160; NEISON, BAYNE, Soc. 27, 729; J. 1874, 625). Beim Erwärmen der beim Abbau des Convolvulins entstehenden Oxypentadecylsäure (Syst. No. 223) mit rauchender Salpetersäure, neben Methyläthyllessigsäure (TAVERNE, R. 13, 211; HOEHNEL, C. 1897 I, 419). Bei der Oxydation von Jalapinolsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, neben Methyläthyllessigsäure (KROMER, J. pr. [2] 57, 466). Man behandelt 1.4-Dibrombutan mit Magnesium und läßt auf das resultierende Gemisch von Magnesiumverbindungen Kohlendioxyd einwirken (GAUTHIER, A. ch. [8] 18, 350). Beim Erhitzen von 2.9-Dimethylsäure-decandisäure auf 200° (HAWORTH, PERKIN, Soc. 65, 600). Der Diäthylester entsteht bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des Adipinsäuremonoäthylesters (CRUM BROWN, WALKER, A. 261, 121). — Darst. Man läßt 100 g Ricinusöl mit 200 ccm Natronlauge (von 40%) einige Stunden bei 40° stehen, preßt ab und erhitzt in einem eisernen Gefäß 3 Stunden lang mit (1 Mol.-Gew.) festem Natron, solange das Gemisch nach Caprylalkohol riecht; dann schüttet man die Masse in 3 Liter heißes Wasser und fällt die Lösung mit Salzsäure (WITT, B. 7, 220; BÖDTKER, Inaug.-Dissert. [Leipzig 1891], S. 2).

Federartige Krystalle oder dünne Blättchen. F: 134,5° (VOERMAN, R. 23, 272), 133° bis 133,5° (KRAFFT, NÖRDLINGER, B. 22, 818). Kp<sub>100</sub>: 294,5°; Kp<sub>60</sub>: 273°; Kp<sub>15</sub>: 243,5°; Kp<sub>10</sub>: 232° (K., N., B. 22, 818). Verhalten bei der Destillation im Vakuum des Kathodenlichts: 164° (KRAFFT, WEILANDT, B. 29, 1326). Sublimiert bei höherer Temperatur (REDTENBACHER, A. 35, 190). 100 ccm wäßr. Lösung enthalten bei 0°: 0,004, bei 20°: 0,10, bei 35° 0,16, bei 50° 0,22 und bei 65° 0,42 Tle. Sebacinsäure (LAMOUROUX, C. r. 128, 999). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 25° 0,019 g Säure (VOERMAN, R. 23, 272). Löst sich bei 100° in 50 Tln. Wasser, bei 85° in 100 Tln., bei 51° in 240 Tln., bei 23° in 700 Tln., bei 17° in 1000 Tln. (NEISON, BAYNE, Soc. 27, 730; J. 1874, 626). Leicht löslich in Alkohol und Äther (NEISON, J. 1874, 625). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, Soc. 83, 1428.  $n_D^{20}$ : 1,41968;  $n_D^{25}$ : 1,42700 (EIJKMAN, R. 12, 275). Molekulare Verbrennungswärme für konstantes Volum: 1291,9 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 23, 200), 1295,3 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, J. pr. [2] 40, 216). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $2,34 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 284),  $2,38 \times 10^{-5}$  (SMITH, Ph. Ch. 25, 198),  $2,76 \times 10^{-5}$  (CRUM BROWN, WALKER, A. 261, 122),  $2,80 \times 10^{-5}$  (VOERMAN, R. 23, 278); für die zweite Stufe  $k_2$ :  $2,6 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, Ph. Ch. 25, 221),  $2,55 \times 10^{-6}$  (CHANDLER, Am. Soc. 30, 713). Elektrocipillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 8, 331. Neutralisationswärme: MASSOL, Bl. [3] 17, 746. Sebacinsäure verhält sich gegen Helianthin neutral (ASTRUC, C. r. 130, 253). — Beim Erhitzen der Lösung von Sebacinsäure in Glycerin entsteht wenig Kohlendioxyd (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, C. 1905 I, 671). Elektrolyse des sebacinsäuren Kaliums: PETERSEN, Ph. Ch. 33, 710. Sebacinsäure wird von kochender Salpetersäure zu Bernsteinsäure, Adipinsäure und Glutarsäure oxydiert (ARPPE, J. pr. [1] 95, 205; Z. 1865, 295; CARETTE, C. r. 101, 1498; BÖDTKER, Inaug.-Dissert. [Leipzig 1891], S. 4; ÉTAIX, A. ch. [7] 9, 360; vgl. INCE, Soc. 67, 155). Kaliumpermanganat liefert dieselben Oxydationsprodukte (CARETTE). Chromsäuregemisch ist ohne Wirkung auf Sebacinsäure (NEISON, J. 1874, 625). Chlor wirkt auf Sebacinsäure nur im Sonnenlicht ein und erzeugt Chlorsebacinsäure  $C_{10}H_{17}O_4Cl$  und Dichlorsebacinsäure  $C_{10}H_{16}O_4Cl_2$  (CARLET, C. r. 37, 129; J. 1853, 429). Sebacinsäure zerfällt beim Glühen mit Baryt in Kohlendioxyd und Octan (RICHE, A. 117, 265). Liefert bei der trocknen Destillation mit überschüssigem, frisch gelöschtem Kalk ein Keton  $C_9H_{16}O$  (Cyclononanon?, s.: ZELINSKY, B. 40, 3277; WILLSTÄTTER, KAMETAKA, B. 40, 3876) neben Kohlenwasserstoffen und Aldehyden (CALVI, A. 91, 110; PETERSEN, A. 103, 184; DALE, SCHORLEMMER, A. 199, 149). Das Bariumsulfat gibt beim 2–3-stündigen Erhitzen mit Natriummethylat auf 300° Pelargonsäure (MAI, B. 22, 2136). — Verwendung von Sebacinsäureestern als Lösungsmittel für Nitrocellulose zur Herstellung cellulosidartiger Massen: GOLDSMITH, Brit. Xylonite Comp. D. R. P. 139738; C. 1903 I, 749. —

$NaC_{10}H_{17}O_4$ . Reichlich löslich in Wasser, mäßig in Alkohol (NEISON, Soc. 27, 305). —  $Na_2C_{10}H_{16}O_4$ . Nadeln (aus Alkohol) (N.). 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 4,32 Tle., bei 100° 30,18 Tle. (TELBISZ, Inaug.-Dissert. [Budapest 1884], S. 18). —  $KC_{10}H_{17}O_4$ . Nadeln, mäßig löslich in Alkohol (N.). —  $K_2C_{10}H_{16}O_4$ . Krystallinisches Pulver (N.). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 11,34 Tle. (T.). —  $CuC_{10}H_{18}O_4$ . Grüner Niederschlag. Unlöslich in Alkohol

(N.). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 0,0048 Tle. Salz, bei 100° 0,0144 (T.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Niederschlag, unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser (N.). —  $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2$  (N.). —  $\text{MgC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (N.). —  $\text{MgC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 0,727 Tle., bei 100° 1,091 Tle. Salz (T.). —  $\text{CaC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Niederschlag (N.). —  $\text{CaC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,124, bei 100° 0,051 Tle. Salz (T.). —  $\text{Sr}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2$ . Krystallinisches Pulver (N.). 100 Tle. Wasser lösen bei 23° 0,397 Tle., bei 100° 0,281 Tle. Salz (T.). —  $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_2$ . Leicht lösliche Nadeln (N.). —  $\text{BaC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Krystallkrusten (N.). 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 0,325, bei 100° 0,322 Tle. Salz (T.). —  $\text{ZnC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Niederschlag (N.). 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 0,0262 Tle., bei 100° 0,0235 Tle. Salz (T.). —  $\text{Hg}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Niederschlag (N.). —  $\text{HgC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Niederschlag (N.). —  $\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4)_3$ . Pulver. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (N.). —  $\text{PbC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Amorpher Niederschlag (N.). Fast unlöslich in kaltem Wasser; 100 Tle. Wasser lösen bei 100° 0,013 Tle. Salz (T.). —  $\text{MnC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krystallblättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 0,128 Tle., bei 100° 0,0746 Tle. wasserfreies Salz (T.). —  $\text{CoC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Violette Krystalle. Schwer löslich in Wasser (N., *Soc.* 27, 309; WITT, *B.* 7, 220). —  $\text{CoC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rote Krystalle (W., *B.* 7, 219; N., *Soc.* 29, 325). —  $\text{CoC}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 0,1736 Tle., bei 100° 0,1056 Tle. wasserfreies Salz (T.).

**Dimethylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus Sebacinsäure, Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (NEISON, *Soc.* 29, 315; *J.* 1876, 576; vgl. CARLET, *J.* 1853, 430). — Nadeln oder Tafeln (aus Äther). *F.*: 38° (N.), 36° (H. MEYER, *M.* 22, 421). Siedet nicht unzersetzt bei 288° (N.). *D*<sup>78</sup>: 0,9432 (EIJKMAN, *R.* 12, 278). *n*<sub>D</sub><sup>78</sup>: 1,42070 (E., *R.* 12, 278). — Liefert beim Erhitzen mit Natrium und absolutem Alkohol Decandiol-(1.10) (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* 137, 329; *Bl.* [3] 31, 1205).

**Monoäthylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* In kleiner Menge beim Behandeln von Sebacinsäure mit Alkohol und Schwefelsäure, neben dem Diäthylester (NEISON, *Soc.* 29, 319; *J.* 1876, 577). — Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 25°:  $1,43 \times 10^{-5}$  (WALKER, *Soc.* 61, 713). Gibt bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes die Ester der Octadecansäure und der Nonen-(1)-säure-(9).

**Diäthylester**  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (PERKIN, *Soc.* 45, 518). — Flüssig. Erstarrt bei 4–5°; *Kp.*: 307–308°; *D*<sup>16</sup>: 0,9650 (NEISON, *Soc.* 29, 318; *J.* 1876, 576). *D*<sub>4</sub><sup>15</sup>: 0,96824; *D*<sub>20</sub><sup>25</sup>: 0,96049 (P.); *D*<sub>15</sub><sup>15</sup>: 0,9634 (EIJKMAN, *R.* 12, 276). *n*<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,43573; *n*<sub>D</sub><sup>15</sup>: 1,44312 (E.). Molekulare magnetische Empfindlichkeit: PASCAL, *Bl.* [4] 5, 1113. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 45, 576; 53, 601. — Verseifungsgeschwindigkeit: HJELT, *B.* 31, 1846. Verhalten gegen Natriumäthylat: DIECKMANN, *A.* 317, 49. Spaltung durch Pankreassaft: MOREL, TERROINE, *C. r.* 149, 236. — Verwendung: s. Sebacinsäure.

**Dibutylester**  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus der Säure mit Butylalkohol und Chlorwasserstoff (GEHRING, *C. r.* 104, 1289). — Flüssig. *Kp.*: 344–345°; *D*<sup>0</sup>: 0,9417; *D*<sup>15</sup>: 0,9329 (G., *C. r.* 104, 1289). — Liefert mit Chlor im Sonnenlicht den Ester  $\text{C}_8\text{Cl}_{16}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_4\text{Cl}_9)_2$  (G., *C. r.* 104, 1625).

**Di-akt.-amylester**  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Drehungsvermögen: WALDEN, *Zk.* 30, 767; *C.* 1899 I, 327.

**Monoisoamylester**  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ . *B.* Aus dem Diisoamylester mit verdünnter alkoholischer Natronlauge; das entstandene Natriumsalz wird mit Essigsäure zerlegt (NEISON, *Soc.* 29, 323; *J.* 1876, 577). — Öl. Erstarrt bei 10° krystallinisch. — Zerfällt bei 325° in Sebacinsäure und neutralen Ester.

**Diisoamylester**  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4 = \text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ . *B.* Aus der Säure mit Amylalkohol und Chlorwasserstoff (NEISON, *Soc.* 29, 320; *J.* 1876, 577). — *Kp.*: über 360°; *D*<sup>15</sup>: 0,9510. — Liefert mit Chlor im Sonnenlicht den Ester  $\text{C}_8\text{Cl}_{16}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_5\text{Cl}_{11})_2$  (GEHRING, *C. r.* 104, 1625). Krystallinisch.

**Anhydrid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \frac{\text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}}{\text{CH}_2 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}} \text{O} (?)$ . *S. Syst.* No. 2475.

**Dichlorid, Sebacylchlorid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Cl}_2 = \text{ClOC} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{COCl}$ . *B.* Durch Einw. von Thionylchlorid auf Sebacinsäure (H. MEYER, *M.* 22, 421). — Flüssig. *Kp*<sub>75</sub>: 220°; *Kp*<sub>30</sub>: 203° (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 361).

**Monoamid, Sebamidsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} = \text{HO}_2\text{C} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Aus Sebacinsäurediäthylester und Ammoniak; bleibt das Gemenge längere Zeit stehen, so scheidet sich zunächst Sebacinsäurediamid aus; das Filtrat gibt mit Salzsäure einen Niederschlag von Sebamidsäure (ROWNEY, *A.* 82, 123). Bei der Destillation von sebacinurem Ammonium;

man löst das Destillat in Ammoniak und fällt mit Salzsäure (KRAUT, *J.* 1863, 358). — Krystallinisch. F: 170° (ÉTAIX, *A. ch.* [7] 9, 403). Leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol (R.).

**Diamid, Sebacinsäurediamid**  $C_{16}H_{30}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Sebacinsäurediäthylester und konz. Ammoniak in der Kälte, neben Sebamidssäure (ROWNEY, *A.* 82, 123). — Darst. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Sebacinsäure mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Rhodanammonium auf 155–160° (SOLONIK, *Ж.* 28, 558). Durch Eintropfen des aus der Säure und Phosphortrichlorid gewonnenen, rohen Chlorids in konz. Ammoniak (ASCHAN, *B.* 31, 2350). — Zusammengewachsene Prismen oder Blättchen (aus Eisessig durch Wasser). F: 210° (H. MEYER, *M.* 22, 421), 208° (PHOOKAN, KRAFFT, *B.* 25, 2252). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem, sehr leicht in Eisessig (R.; A.). — Wird durch Natrium und Amylalkohol zu Dekamethylenglykol reduziert; daneben entsteht in geringer Menge Dekamethyldiamin (SCHUEBLE, *M.* 24, 623; SCH., LOEBL, *M.* 25, 344).

**Sebacinsäure-bis-iminoisobutyläther**  $C_{18}H_{34}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(:NH) \cdot [CH_2]_8 \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Sättigen eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Sebacinsäuredinitril und 2 Mol.-Gew. Isobutylalkohol mit Chlorwasserstoff bei 0° (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2840). —  $C_{18}H_{34}O_4N_2 + 2HCl$ . F: 135° (Zera.).

**Sebacinsäuredinitril, Oktamethyldicyanid**  $C_{10}H_{18}N_4 = NC \cdot [CH_2]_8 \cdot CN$ . B. Durch Destillation von (100 Th.) Sebacinsäurediamid mit (208 Th.) Phosphorpentachlorid (PHOOKAN, KRAFFT, *B.* 25, 2252). — Flüssig. Kp<sub>15</sub>: 199–200°. — Gibt mit Natrium und Alkohol reduziert Dekamethyldiamin.

**Sebacinsäurediamidin**  $C_{10}H_{18}N_4 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot [CH_2]_8 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von Sebacinsäure-bisiminoisobutyläther-Hydrochlorid mit alkoholischem Ammoniak (EITNER, WETZ, *B.* 26, 2843). —  $C_{10}H_{18}N_4 + 2HCl$ . F: 166° bis 167°. —  $C_{10}H_{18}N_4 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen.

**Sebacinsäuredihydrazid**  $C_{10}H_{22}O_4N_4 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus Sebacinsäurediäthylester beim Kochen mit  $2\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Hydrazinhydrat (STELLER, *J. pr.* [2] 62, 216). — Blätter (aus Wasser). F: 184–185°. In heißem Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, in Benzol schwer, in Äther unlöslich. In verdünnten Mineralsäuren löslich. — Reduziert Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche in der Wärme. —  $C_{10}H_{22}O_4N_4 + 2HCl$ . Krystalle. F: 250°. In absolutem Alkohol unlöslich.

**Cyclisches Sebacinsäurehydrazid**  $C_{10}H_{18}O_4N_2 = [CH_2]_8 \begin{matrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot NH \end{matrix}$ . S. Syst. No. 3587.

**Sebacinsäurediazid**  $C_{10}H_{18}O_4N_6 = N_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot N_3$ . B. Aus dem salzsauren Sebacinsäuredihydrazid durch Natriumnitrit in kaltem Wasser (STELLER, *J. pr.* [2] 62, 220). — Weiße flockige Masse. F: 33–34°. In Alkohol leicht löslich, in Äther schwer, in Wasser unlöslich. — Zersetzt sich beim Stehen. Verpufft nur schwach beim Erhitzen. Liefert beim Kochen mit Wasser Oktamethylenharnstoff  $C_8H_{18} \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{matrix} CO$ . Beim Erwärmen von feuchtem Sebacinsäurediazid mit Alkohol entsteht die Verbindung  $C_8H_{18} \cdot O_2C \cdot NH \cdot [CH_2]_8 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot [CH_2]_8 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Bei Abwesenheit von Feuchtigkeit reagieren Sebacinsäurediazid und Alkohol unter Bildung von Oktamethyldiurethan  $C_8H_{18}(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Erwärmt man Sebacinsäurediazid und Anilin in Alkohol, so entsteht die Verbindung  $C_8H_{18}(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ .

**Perchlorsebacinsäure-bis-perchlorbutylester**  $C_{16}O_4Cl_{24} = CCl_3 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_3 \cdot O_2C \cdot [CCl_2]_8 \cdot CO_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CCl_3$ . B. Bei langsamem Einleiten von Chlor im Sonnenlicht in Sebacinsäuredibutylester, schließlich bei 230° (GEHRING, *C. r.* 104, 1625). — F: 172°. Kp: 200°. Sublimiert leicht in anscheinend hexagonalen Prismen.

**Perchlorsebacinsäure-bis-perchlorisoamylester**  $C_{22}O_4Cl_{22} = C_2Cl_{11} \cdot O_2C \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot C_2Cl_{11}$ . B. Bei langsamem Einleiten von Chlor im Sonnenlicht in Sebacinsäurediisamylester, schließlich bei 230° (GEHRING, *C. r.* 104, 1625). — F: 179°. Sublimiert leicht in anscheinend rhombischen Prismen.

**2,9-Dibrom-decandisäure, α,α'-Dibrom-sebacinsäure**  $C_{10}H_{18}O_4Br_2 = HO_2C \cdot CHBr \cdot [CH_2]_8 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt Sebacinsäure mit  $2\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Brom ca. 3 Stunden im Druckrohr auf 160–170° (CLAUS, STEINKAULE, *B.* 20, 2882). Man erwärmt Sebacinsäure mit Brom und rotem Phosphor auf dem Wasserbade und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2232; NEUBERG, NEUMANN, *H.* 45, 103).

oder erwärmt es mit Ameisensäure (LE SUEUR, *Soc.* 91, 1367). Aus Sebacinsäure durch Erwärmen mit Phosphortribromid und Brom und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit heißem Wasser (WEGER, *B.* 27, 1212; vgl. CLAUS, *J. pr.* [2] 51, 337). — Nadeln (aus Chloroform oder aus Wasser). F: 115° (C., St.), 117,5–119° (A., B.), 117–120° (LE S.), 136° (W.). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig (A., B.; W.). — Liefert beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy-sebacinsäure (C., St., *B.* 20, 2882), desgl. beim Erwärmen mit Natronlauge (LE S.). Liefert mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat bei 120°  $\alpha,\alpha'$ -Diamino-sebacinsäure (NEU., NEI.). —  $Na_2C_{10}H_{14}O_4Br_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (C., St., *B.* 20, 2883). —  $KC_{10}H_{15}O_4Br_2$ . Undeutlich krystallinisch. Kaum löslich in kaltem Wasser (C., St.). —  $Ag_2C_{10}H_{14}O_4Br_2$ . Niederschlag (C., St.). —  $CaC_{10}H_{14}O_4Br_2 + 2H_2O$ . Glänzende Körner (C., St.). —  $BaC_{10}H_{14}O_4Br_2 + 2H_2O$ . Warzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser (C., St.). —  $PbC_{10}H_{14}O_4Br_2$ . Niederschlag (C., St.).

**Dimethylester**  $C_{12}H_{20}O_4Br_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot [CH_2]_6 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus roher, Bromwasserstoff enthaltender Säure mit Methylalkohol (CLAUS, STEINKAULER, *B.* 20, 2885). — Tafeln. F: 50°.

**Tetrabromsebaminsäure**  $C_{10}H_{14}O_4Br_4$ . *B.* Durch zweiwöchiges Erwärmen von 100 g Sebaminsäure mit 225 Phosphortribromid und 500 g Brom und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (WEGER, *B.* 27, 1214). — Blättchen (aus Alkohol). F: 165°. Sehr leicht löslich in Äther und Eisessig, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. —  $Na_2C_{10}H_{12}O_4Br_4 + 9H_2O$ .

**2. 2-Methylsäure-nonansäure-(1), Octan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, *n*-Heptylmalonsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CO_2H)_2$ . *B.* Aus *n*-Heptyl-cyanacetamid durch Destillation mit Barytwasser (PICCINNI, *C.* 1904 I, 880). — Krystalle (aus Benzol). F: 95° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Zersetzt sich bei 120–130° in Kohlendioxyd und Pelargonsäure. —  $BaC_{10}H_{16}O_4 + 3H_2O$ . Krystallinisches Pulver. Verliert bei 180–190° das Krystallwasser. Unlöslich in kaltem, sehr wenig in warmem Wasser.

**Mononitril, *n*-Heptyl-cyanessigsäure**  $C_{10}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Neben Heptylmalonsäure bei unvollständiger Verseifung des Heptylcyanacetamids (PICCINNI, *C.* 1904 I, 880). — Krystalle (aus Äther). F: 141°. Sehr wenig löslich in Wasser.

**Amid-nitril, *n*-Heptyl-cyanacetamid**  $C_{10}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Önanthol, Cyanessigesther und Ammoniak, neben dem Ammonsalz des Hexyldicyan-glutaconimids  $C_8H_{13} \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH(CN) \cdot CO} \\ \text{C(CN) \cdot CO} \end{smallmatrix} NH$  (GUARESCHI, *C.* 1903 II, 192). — Plättchen (aus Alkohol oder aus siedendem Wasser). F: 137,5°. Sublimierbar.

**3. 3-Methyl-nonandisäure,  $\beta$ -Methyl-heptan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Methyl-azelainsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Methylheptan- $\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure auf 200° (FREEE, W. H. PERKIN jun., *Soc.* 53, 218). Zur Reinigung stellt man aus der Säure den Ester dar und zerlegt diesen durch alkoholische Kalilauge. — Krystallinisch. F: 43–45°. Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, scheidet sich aber aus diesen Lösungen ölig aus und erstarrt erst beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum. —  $Ag_2C_{10}H_{16}O_4$ . Amorpher Niederschlag.

**Diäthylester**  $C_{14}H_{26}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus roher Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (F., P., *Soc.* 53, 218). — Flüssig.  $Kp_{100}$ : 212–215°.

**4. 3-Methylsäure-nonansäure-(1), Octan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, *n*-Hexylbernsteinsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -*n*-Hexyl- $\alpha,\beta$ -dicyan-propionsäureester durch Verseifung mittels kochender Salzsäure (HIGSON, THORPE, *Soc.* 89, 1469). — Platten (aus verdünntem Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. —  $Ag_2C_{10}H_{16}O_4$ . Weißer Niederschlag.

**5. 3-Methyl-2-methylsäure-octansäure-(1),  $\beta$ -Methyl-heptan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, sek. Heptylmalonsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ . *B.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Natriummalonsäureester mit 2-Bromheptan (VENABLE, *B.* 13, 1651). — Krystallinisch. F: 97–98° (V.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig in Wasser, fast unlöslich in Ligroin (V.). Molekulare Verbrennungswärme für konstanten Druck: 1802,7 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 114). Elektrolytische

Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $1,02 \times 10^{-3}$  (SMITH, *Ph. Ch.* **25**, 200), für die zweite Stufe  $k_2$ ,  $0,61 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (S., *Ph. Ch.* **25**, 225).

Diäthylester  $C_{14}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure. — Flüssig. Kp: 263–265° (VENABLE, *B.* **13**, 1651).

6. **2-Methyl-5-methylsäure-octansäure-(8)**,  $\zeta$ -Methyl-heptan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Isoamyl-glutarsäure  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

4-Brom-2-methyl-5-methylsäure-octansäure-(8),  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Brom-isoamyl]-glutarsäure  $C_{10}H_{17}O_4Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von 1 Tln.  $\alpha$ -Isoamyliden-glutarsäure mit 8 Tln. bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig (FITTIG, BRONNERT, *A.* **282**, 351). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 109°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in die Säure  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  und eine Säure

$C_{10}H_{16}O_4 = \begin{array}{c} (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{O}}{\underset{|}{CH}} \cdot \underset{\text{CO}}{\underset{|}{CH}}(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array}$  (?) (Syst. No. 2619) (F: 117,5°).

4,5-Dibrom-2-methyl-5-methylsäure-octansäure-(8),  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -[ $\alpha$ -brom-isoamyl]-glutarsäure  $C_{10}H_{15}O_4Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 14-tägigem Stehen am Licht von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Isoamyliden-glutarsäure und 1 Mol.-Gew. Brom bei 0° (FITTIG, BRONNERT, *A.* **282**, 350). — Krystallkörner (aus Chloroform + Ligroin). F: 148°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin.

7. **2-Methyl-6-methylsäure-octansäure-(1)**, Octan- $\beta,\zeta$ -dicarbonsäure  $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifen von Octan- $\beta,\zeta$ -tricarbonsäureester durch alkoholische Kalilauge und Erhitzen der Tricarbonsäure auf 200° (CROSSLEY, W. H. PERKIN jun., *Soc.* **65**, 994). — Tafeln (aus Wasser). F: 78°. Kp<sub>80</sub>: 265–270°. —  $Ag_2C_{10}H_{16}O_4$ . Niederschlag.

8. **2-Methyl-6-methylsäure-octansäure-(8)**,  $\zeta$ -Methyl-heptan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, Isohexyl-bernsteinsäure  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

2,3,5,6-Tetrabrom-2-methyl-6-methylsäure-octansäure-(8) (?),  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -[ $\alpha,\gamma,\delta$ -tribrom-isoheptyl]-bernsteinsäure (?)  $C_{10}H_{14}O_4Br_4 = (CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?). B. Aus der Säure  $(CH_3)_2C \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?), welche nach Verfüterung von Citral a im Harn erscheint (s. S. 807), und Brom in Eisessig (HILDEBRANDT, *A. Pth.* **45**, 123). — F: 90°.

9. **3-Methyl-5-methylsäure-octansäure-(1)**,  $\beta$ -Methyl-heptan- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\beta'$ -Methyl- $\alpha$ -propyl-adipinsäure  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifen eines 3-Methyl-1-propyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-esters, zuerst mittels Natriumäthylats bei 170°, dann mittels Kalilauge (HALLER, DESFONTAINES, *C. r.* **140**, 1206; vgl. D., *C. r.* **138**, 211). — F: 110°. Schwer löslich in Wasser und Äther.  $[\alpha]_D^{20} + 16^\circ 58'$  (0,1963 g gel. in 10 ccm Alkohol).

10. **3-Methyl-6-methylsäure-octansäure-(1)**,  $\beta$ -Methyl-heptan- $\alpha,\epsilon$ -dicarbonsäure,  $\beta'$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-pimelinsäure  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht durch 5-stündiges Kochen von 18 g 4-Methyl-1-äthyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit einer Lösung von 0,42 g Natrium in 19 ccm Alkohol; man verseift ihn mit methylalkoholischer Kalilauge (KOETZ, *A.* **357**, 204). —  $Ag_2C_{10}H_{16}O_4$ .

Diäthylester  $C_{14}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. S. die Säure. — Öl. Kp<sub>10</sub>: 142–144° (KOETZ, *A.* **357**, 204).

11. **3,6-Dimethylsäure-octan**, Octan- $\gamma,\zeta$ -dicarbonsäure, *symm.*  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-adipinsäure  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen beim Erhitzen von Octan- $\gamma,\gamma,\zeta,\zeta$ -tetracarbonsäure. Man erhält durch Umkrystallisieren aus Wasser die hochschmelzende Säure leicht rein. Das aus ihrer Mutterlauge isolierte Säuregemisch wird mit kaltem Benzol behandelt, welches nur die niedrigschmelzende Säure leicht aufnimmt (LEAN, *Soc.* **65**, 1009).

a) Hochschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-adipinsäure („ $\alpha$ -Säure“)  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Sechseckige Prismen (aus Wasser). F:  $136^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kaltem Benzol. —  $Ag_2C_{10}H_{16}O_4$ . Niederschlag. —  $CaC_{10}H_{16}O_4 + 2H_2O$ . Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser.

b) Niedrigschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-adipinsäure („ $\beta$ -Säure“)  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Nadeln. F:  $51-53^\circ$ . Leicht löslich in kaltem Wasser und Benzol. —  $Ag_2C_{10}H_{16}O_4$ . Niederschlag.

12. **4,5-Dimethylsäure-octan, Octan- $\delta,\epsilon$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dipropyl-bernsteinsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Entsteht in zwei diastereoisomeren Formen, welche nach folgendem Verfahren erhalten werden: Man verseift  $\alpha,\alpha'$ -Dipropyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäureester mit alkoholischer Kalilauge. Die entstandene  $\alpha,\alpha'$ -Dipropyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure löst man in 50%iger Schwefelsäure und destilliert mit Dampf; es geht das Anhydrid (Syst. No. 2475) der niedrigschmelzenden Säure über, während die hochschmelzende Säure zurückbleibt (BONE, SPANKLING, Soc. 77, 660).

a) Hochschmelzende Form, „trans- $\alpha,\alpha'$ -Dipropyl-bernsteinsäure“  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Benzol-Petroläther). F:  $182-183^\circ$ . Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $2,5 \times 10^{-4}$ . — Geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid vollständig in das Anhydrid der niedrigschmelzenden Form über. —  $Ag_2C_{10}H_{16}O_4$ . —  $CaC_{10}H_{16}O_4 + 2H_2O$ .

b) Niedrigschmelzende Form, „cis- $\alpha,\alpha'$ -Dipropyl-bernsteinsäure“  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Krystalle (aus Benzol). F:  $119^\circ$  bis  $121^\circ$ . Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $4,9 \times 10^{-4}$ . — Geht durch Einw. von Salzsäure bei  $180^\circ$  in die hochschmelzende Form über. —  $Ag_2C_{10}H_{16}O_4$ . —  $CaC_{10}H_{16}O_4 + H_2O$ .

13. **4-Methoxyäthyl-heptandisäure,  $\gamma$ -Isopropyl-pentan- $\alpha,\epsilon$ -dicarbonsäure,  $\gamma$ -Isopropyl-pimelinsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\gamma$ -[ $\alpha$ -Brom-isopropyl]-pimelinsäure-monoäthylester  $C_{12}H_{22}O_4Br = (CH_3)_2CBr \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Ester  $(CH_3)_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2$  und Bromwasserstoff in Eisessig (W. H. PERKIN jun., SIMONSEN, Soc. 91, 1742). — Schweres Öl.

$\gamma$ -[ $\alpha$ -Brom-isopropyl]-pimelinsäure-diäthylester  $C_{14}H_{26}O_4Br = (CH_3)_2CBr \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus dem Monoäthylester durch Alkohol und Chlorwasserstoff (P., S., Soc. 91, 1742). — Öl. — Spaltet leicht partiell Bromwasserstoff ab.

14. **3-Methyl-3-äthylsäure-heptansäure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -butyl-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -butyl-glutarsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Aus  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -butyl- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-glutarimid

$C_4H_9 \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C \end{array} \begin{array}{c} CH(CN) \cdot CO \\ CH(CN) \cdot CO \end{array} NH$  mit 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, C. 1901 I, 821). — Blätter oder Prismen (aus Wasser). F:  $64-65^\circ$ . —  $Ag_2C_{10}H_{16}O_4$ . —  $ZnC_{10}H_{16}O_4$ .

15. **2,6-Dimethyl-4-methylsäure-heptansäure-(1),  $\zeta$ -Methyl-heptan- $\beta,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isobutyl-glutarsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht in zwei diastereoisomeren Formen beim Erhitzen von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isobutyl-propantricarbonsäure über den Schmelzpunkt. Man trennt die beiden Formen durch heißes Ligroin (LAWRENCE, P. Ch. S. No. 226).

a) Hochschmelzende Form, „cis- $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isobutyl-glutarsäure“  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . F:  $121^\circ$ . Das ölige Anhydrid zeigt  $K_{p_{50}}$ :  $196^\circ$ .

b) Niedrigschmelzende Form, „trans- $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isobutyl-glutarsäure“  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . F:  $86-87^\circ$ . — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in die cis-Säure, beim Destillieren oder Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $220^\circ$  in das Anhydrid der cis-Säure über. Das ölige Anhydrid zeigt  $K_{p_{50}}$ :  $178^\circ$ .

16. **2-Methyl-3,4-dimethylsäure-heptan,  $\beta$ -Methyl-heptan- $\gamma,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Propyl- $\alpha'$ -isopropyl-bernsteinsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Entsteht in zwei diastereoisomeren Formen durch Verseifung des  $\alpha$ -Propyl- $\alpha'$ -isopropyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäureesters mit alkoholischer Kalilauge und darauf

folgendes Kochen der entstandenen  $\alpha$ -Propyl- $\alpha'$ -isopropyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure mit 50%iger Schwefelsäure; destilliert man mit Dampf, so geht die niedrigschmelzende  $\alpha$ -Propyl- $\alpha'$ -isopropyl-bernsteinsäure als Anhydrid (Syst. No. 2475) über, während die hochschmelzende Säure zurückbleibt (BONE, SPANKLING, *Soc.* 77, 660).

a) Hochschmelzende Form, „trans- $\alpha$ -Propyl- $\alpha'$ -isopropyl-bernsteinsäure“  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Krystallinisches Pulver (aus Benzol-Petroläther). F: 192–194°. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,47 \times 10^{-4}$ . — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° teilweise in die niedrigschmelzende Form übergeführt; durch Essigsäureanhydrid erfolgt vollständige Umwandlung in das Anhydrid der niedrigschmelzenden Form. —  $Ag_2C_{10}H_{18}O_4$ . —  $CaC_{10}H_{18}O_4$ .

b) Niedrigschmelzende Form, „cis- $\alpha$ -Propyl- $\alpha'$ -isopropyl-bernsteinsäure“  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Platten (aus Chloroform-Petroläther). F: 151–152°. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,95 \times 10^{-4}$ . — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° teilweise in die hochschmelzende Form umgewandelt. —  $Ag_2C_{10}H_{18}O_4$ . —  $CaC_{10}H_{18}O_4 + 2H_2O$ .

17. 2.5.5-Trimethyl-heptandisäure,  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-hexan- $\alpha$ , $\epsilon$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -Trimethyl-pimelinsäure  $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von  $\alpha$ , $\epsilon$ -Dimethylhexan- $\beta$ , $\beta$ , $\zeta$ -tricarbonsäure  $CH_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  auf 180° (BLANC, *C. r.* 142, 998; *Bl.* [4] 3, 301). — Prismen (aus verdünnter Ameisensäure). F: 55–56°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in verdünnter Ameisensäure.

18. 2.3.6-Trimethyl-heptandisäure,  $\gamma$ -Methyl-heptan- $\beta$ , $\zeta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ , $\beta$ , $\alpha'$ -Trimethyl-pimelinsäure  $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Man versetzt die Lösung von 1 Vol.  $\alpha$ , $\beta$ , $\alpha'$ -Trimethyl- $\alpha$ , $\alpha'$ -dicyan-pimelinsäureester in 1 Vol. konz.  $H_2SO_4$  mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und erhitzt 1½–2 Stdn. (ZELINSKY, REFORMATSKI, *B.* 28, 2944). — Öl.  $K_{p_{10}}$ : 213–215° (geringe Zers.). — Liefert bei der Destillation mit Kalkhydrat 1.2.4-Trimethyl-cyclohexanon-(3).

19. 2.6-Dimethyl-3-methylsäure-heptansäure-(1),  $\zeta$ -Methyl-heptan- $\beta$ , $\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl-bernsteinsäure  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Existiert in zwei diastereoisomeren Formen. B. Beide Formen entstehen gleichzeitig bei der Reduktion von Methylisoamylmaleinsäureanhydrid mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (AUDEN, W. H. PERKIN jun., ROSE, *Soc.* 75, 918). Desgl. bei der Hydrolyse von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester (LAWRENCE, *P. Ch. S.* No. 212). Desgl. bei der Hydrolyse von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester (L.). Man trennt die beiden Formen durch Krystallisation aus Benzin ( $K_p$ : 70–90°) (A., P., R., *Soc.* 75, 918) oder durch Destillation mit Dampf, mit welchem nur die niedrigschmelzende Form flüchtig ist (L., *P. Ch. S.* No. 212).

a) Hochschmelzende Form, „trans- $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl-bernsteinsäure“  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Prismen. F: 142° (L., *P. Ch. S.* No. 212), 141–142° (BONE, SPANKLING, *Soc.* 77, 1304). Unlöslich in Ligroin (L., *P. Ch. S.* No. 212). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,36 \times 10^{-4}$  (P., S.). — Wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid teilweise in die niedrigschmelzende Säure verwandelt (L., *P. Ch. S.* No. 226). Das Anhydrid hat  $K_{p_{25}}$ : 170° (L., *P. Ch. S.* No. 212).

b) Niedrigschmelzende Form, „cis- $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl-bernsteinsäure“  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . F: 93° (L., *P. Ch. S.* No. 212). Löslich in Ligroin (L.). Flüchtig mit Wasserdampf (L.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,85 \times 10^{-4}$  (B., S., *Soc.* 77, 1304). — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure teilweise in die hochschmelzende Form übergeführt (L., *P. Ch. S.* No. 226). Das Anhydrid ist ein Öl vom  $K_{p_{10}}$ : 187° (L., *P. Ch. S.* No. 212); beim Erhitzen mit Brom in Chloroformlösung unter Druck liefert es Methylisoamylmaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) (L., *P. Ch. S.* No. 212).

$\alpha$ -Brom- $\alpha$ -methyl- $\alpha'$ -isoamyl-bernsteinsäure-diäthylester  $C_{14}H_{26}O_4Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Phosphorpentabromid, Brom und Alkohol auf das Anhydrid der niedrigschmelzenden  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl-bernsteinsäure (LAWRENCE, *P. Ch. S.* No. 226). —  $K_{p_{20}}$ : 155°. — Gibt mit heißer alkoholischer Kalilauge Methylisoamylmaleinsäure.

20. 2.6-Dimethyl-3-methylsäure-heptansäure-(7),  $\zeta$ -Methyl-heptan- $\beta$ , $\epsilon$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure  $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . Von den theoretisch möglichen 2 diastereoisomeren Formen

ist nur eine in reinem Zustande bekannt, diese aber sowohl als aktive wie als inaktive Modifikation.

a) **Aktive  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . Durch Oxydation der drei isomeren Benzylidenmenthone mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung, neben anderen Produkten (MARTINE, C. r. 134, 1438; A. ch. [8] 3, 90). — Krystalle. F: 105–106°; Kp<sub>18</sub>: 218–220° (Zers.) (M., A. ch. [8] 3, 91). Ist optisch aktiv (BLANC, Bl. [3] 33, 905; C. r. 141, 1032; BOUVEAULT, LooQUIN, Bl. [4] 3, 434). —  $CuC_{10}H_{18}O_4$ . Grüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag (M., A. ch. [8] 3, 92).

**Dimethylester**  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff (MARTINE, C. r. 136, 458; A. ch. [8] 3, 102). — Flüssigkeit von schwachem, eher unangenehm Geruch. Kp: gegen 251° (teilweise Zers.); Kp<sub>22</sub>: 143–144°; D<sub>15</sub>: 0,9938 (M.).  $[a]_D$ : ca. 8°30' (M., BLANC, Bl. [3] 33, 905; C. r. 141, 1032).

**Diäthylester**  $C_{14}H_{26}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure, Alkohol und Chlorwasserstoff (MARTINE, C. r. 136, 458; A. ch. [8] 3, 103). Flüssig. Kp<sub>10</sub>: 158°. D<sub>15</sub>: 0,9653.

**Dichlorid**  $C_{10}H_{16}O_4Cl_2 = ClOC \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(COCl) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure und Phosphortrichlorid (MARTINE, C. r. 136, 458; A. ch. [8] 3, 103). — Farblose Flüssigkeit. Kp<sub>25</sub>: 247–248° (geringe Zers.). — Wenig beständig.

**Diamid**  $C_{10}H_{16}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus dem Dichlorid und Ammoniak in Gegenwart von Benzol (MARTINE, C. r. 136, 458; A. ch. [8] 3, 104). — Weiße Nadeln. F: 242°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Äther.

b) **Inaktive  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Ein Gemisch der beiden diastereoisomeren Formen entsteht durch Erhitzen von  $\zeta$ -Methyl-heptan- $\beta,\beta,\epsilon$ -tricarbonsäure  $(HO_2C)_3C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ ; aus ihm läßt sich durch Krystallisation aus verdünnter Ameisensäure die krystallinische Modifikation isolieren, während ein amorphes gummiartiges Gemisch beider Formen zurückbleibt (BLANC, Bl. [3] 33, 909; C. r. 141, 1031). Der Diäthylester entsteht bei 6-stündigem Erhitzen von 3-Methyl-1-isopropyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester oder 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit 1 Mol. Natriumäthylat und absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 150–160°; man verseift den Ester durch Erhitzen mit überschüssiger, alkoholischer Kalilauge auf 140–150° (BOUVEAULT, LooQUIN, C. r. 146, 84, 139; Bl. [4] 3, 443, 447). — Krystalle (aus Benzol oder verdünnter Ameisensäure). F: 110–111° (Quecksilberbad oder MAQUENNEScher Block) (BOU., L.), 103° (BL.). Schmilzt unter siedendem Wasser (BL.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (BL.). — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid (Syst. No. 2475), welches beim Erhitzen in 1-Methyl-3-isopropyl-cyclopentanon-(2) übergeht (BOU., L.).

**Diäthylester**  $C_{14}H_{26}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. S. inaktive  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure. — Flüssig. Kp<sub>14</sub>: 144–146° (BOUVEAULT, LooQUIN, C. r. 146, 84, 139; Bl. [4] 3, 443, 447).

**Diacetolester**  $C_{16}H_{28}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2CH_3 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus dem Natriumsalz der  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure durch Erhitzen mit Chloraceton (B., L., C. r. 146, 139; Bl. [4] 3, 448). — Flüssig. Kp<sub>13</sub>: 230°.

c)  **$\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäure, deren optisches Verhalten (Aktivität bzw. Nichtaktivität) als unbekannt anzusehen ist, Dihydrocampher-säure**  $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . Aufklärung der Konstitution: MARTINE, C. r. 134, 1438; A. ch. [8] 3, 98. B. Beim Schmelzen von Campher-säure mit Ätzkali (CROSSLEY, PERKIN, Soc. 73, 23). — Nierenförmige Aggregate. F: 105–106° (C., P.). Sublimiert bei raschem Erhitzen größtenteils unverändert (C., P.). Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, Alkohol, Benzol (C., P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k:  $4,15 \times 10^{-4}$  (EWAN, Soc. 73, 25). — Wird sehr schwer oxydiert (C., P.). —  $Ag_2C_{10}H_{16}O_4$  (C., P.).

21. **3-Äthyl-3-äthylsäure-hexansäure-(1),  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -propyl-propan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -propyl-glutarsäure**  $C_{11}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Äthyl- $\beta$ -propyl- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-glutarimid  $C_2H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup CH(CN) \cdot CO \\ \diagdown CH(CN) \cdot CO \end{matrix} NH$  mit 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, C. 1901 I, 821). — F: 71–72°.

22. **2.2.5-Trimethyl-3-methylsäure-hexansäure-(1),  $\beta,\epsilon$ -Dimethyl-hexan- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -isobutyl-bernsteinsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -isobutyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester und 50%iger Schwefelsäure (LAWRENCE, *P. Ch. S. No. 226*). — Prismen (aus Wasser). F:  $141^\circ$  (L.),  $143-144^\circ$  (BONE, SPRANKLING, *Soc. 77*, 1306). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $4,32 \times 10^{-4}$  (B., S.).

23. **2.3.4.5-Tetramethyl-hexandisäure,  $\gamma,\delta$ -Dimethyl-hexan- $\beta,\epsilon$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -Tetramethyl-adipinsäure (?)**  $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (?). B. In sehr kleiner Menge beim Behandeln von Methyl- $[\alpha$ -brom-äthyl]-essigsäure  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  mit Natriumamalgam, neben Methyl-äthyllessigsäure (PAGENSTECHER, A. 195, 121). — Krystallpulver (aus Wasser). F:  $184-194^\circ$ . In kaltem Wasser wenig löslich, ziemlich leicht in heißem, löslich in Äther.

24. **2.5-Dimethyl-3.4-dimethylsäure-hexan,  $\beta,\epsilon$ -Dimethyl-hexan- $\gamma,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Diisopropyl-bernsteinsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . Existiert in zwei diastereoisomeren Formen. B. Ein Gemisch der Diäthylester beider Formen entsteht (neben anderen Produkten) beim Erhitzen von  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester mit Silberpulver auf  $150^\circ$  (HELL, MAYER, B. 22, 50, 65; BONE, SPRANKLING, *Soc. 77*, 654). Beide Formen entstehen auch, wenn man  $\alpha,\alpha'$ -Diisopropyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester mit alkoholischer Kalilauge verseift und das Verseifungsprodukt mit 50%iger Schwefelsäure kocht. Man trennt die beiden Formen durch Destillation mit Wasserdampf; hierbei geht das Anhydrid (Syst. No. 2475) der niedragschmelzenden Säure mit den Wasserdämpfen über, während die hochschmelzende Säure als solche zurückbleibt; durch Behandlung mit warmem Benzol wird sie völlig rein erhalten (B., S., *Soc. 77*, 660).

a) Hochschmelzende Form, fumaroide  $\alpha,\alpha'$ -Diisopropyl-bernsteinsäure, „trans- $\alpha,\alpha'$ -Diisopropyl-bernsteinsäure“  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . F:  $226-228^\circ$  (B., S.). Unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester (B., S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $1,08 \times 10^{-4}$  (B., S.). — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $220-230^\circ$  zum großen Teil in die niedragschmelzende Form umgewandelt (B., S.). Liefert mit Acetylchlorid ein Anhydrid (Syst. No. 2475) vom Kp<sub>752</sub>:  $263-265^\circ$  (B., S.). Wird die Säure oder ihr Anhydrid mit Essigsäureanhydrid gekocht, so entsteht das Anhydrid der niedragschmelzenden Säure (B., S.). —  $Ag_2C_{10}H_{16}O_4$  (B., S.). —  $CaC_{10}H_{16}O_4 + H_2O$  (B., S.).

Als Salze der fumaroiden  $\alpha,\alpha'$ -Diisopropyl-bernsteinsäure dürften auch die folgenden von HELL, MAYER (B. 22, 53) aus einem bei  $199-200^\circ$  schmelzenden Präparat von  $\alpha,\alpha'$ -Diisopropyl-bernsteinsäure hergestellten Salze anzusehen sein:  $CuC_{10}H_{16}O_4$ . Blaugrüner Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen 0,024 Tle. —  $Ag_2C_{10}H_{16}O_4$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $13^\circ$  0,046 Tle. Salz. —  $MgC_{10}H_{16}O_4 + 5H_2O$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $15^\circ$  12,5 Tle. wasserfreies Salz. —  $CaC_{10}H_{16}O_4 + 2H_2O$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $14^\circ$  5,7 Tle. wasserfreies Salz. —  $SrC_{10}H_{16}O_4 + 4H_2O$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $19^\circ$  16,6 Tle. wasserfreies Salz. —  $BaC_{10}H_{16}O_4 + 2H_2O$ . Krystallhaut. —  $ZnC_{10}H_{16}O_4$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $13^\circ$  0,195 Tle. Salz. —  $CdC_{10}H_{16}O_4 + 3H_2O$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $31^\circ$  2,292 Tle. wasserfreies Salz. —  $PbC_{10}H_{16}O_4$ . Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen bei  $13^\circ$  0,045 Tle. Salz. —  $MnC_{10}H_{16}O_4 + 3H_2O$ . Krystallinisch. 100 Tle. Wasser lösen bei  $25^\circ$  5,9 Tle. wasserfreies Salz. —  $CoC_{10}H_{16}O_4 + 3H_2O$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $23^\circ$  6,65 Tle. wasserfreies Salz. —  $NiC_{10}H_{16}O_4 + 4H_2O$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $25^\circ$  4,7 Tle. wasserfreies Salz.

b) Niedragschmelzende Form, maleinoide  $\alpha,\alpha'$ -Diisopropyl-bernsteinsäure, „cis- $\alpha,\alpha'$ -Diisopropyl-bernsteinsäure“  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . Krystalle (aus Benzol). F:  $171^\circ$  (B., S.),  $167-168^\circ$  (H., M.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, heißem Benzol (B., S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $2,3 \times 10^{-3}$  (B., S.). — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure zum kleinen Teil in die hochschmelzende Form umgewandelt (B., S.). Geht bei langsamem Erhitzen auf  $150-160^\circ$  (H., M.), sowie bei der Einw. von Acetylchlorid (B., S.) in das Anhydrid (Kp<sub>752</sub>:  $250-260^\circ$ ) über.

$CuC_{10}H_{16}O_4 + H_2O$ . Smaragdgrüner krystallinischer Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  0,099 Tle. wasserfreies Salz (H., M.). —  $Ag_2C_{10}H_{16}O_4$  (H., M.; B., S.). 100 Tle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  0,062 Tle. Salz (H., M.). —  $MgC_{10}H_{16}O_4 + 7H_2O$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  10,6 Tle. wasserfreies Salz (H., M.). —  $CaC_{10}H_{16}O_4 + 4H_2O$  (H., M.; B., S.). 100 Tle. Wasser lösen bei  $21^\circ$  3,3 Tle. wasserfreies Salz (H., M.). —  $SrC_{10}H_{16}O_4 + 3H_2O$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  15,3 Tle. wasserfreies Salz (H., M.). —  $BaC_{10}H_{16}O_4 + 5H_2O$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $17^\circ$  7,7 Tle. wasserfreies Salz (H., M.). —  $ZnC_{10}H_{16}O_4$ . Niederschlag. 100 Tle. Wasser von  $24^\circ$  lösen 0,066 Tle. Salz (H., M.). —  $CdC_{10}H_{16}O_4 + 4H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  0,84 Tle. wasserfreies Salz (H., M.). —  $PbC_{10}H_{16}O_4$ . Niederschlag. 100 Tle. Wasser lösen bei  $19^\circ$  0,058 Tle. Salz (H., M.). —  $MnC_{10}H_{16}O_4 + 7H_2O$ .

Fleischfarben; krystallinisch. 100 Tle. Wasser lösen bei 21° 4,71 Tle. wasserfreies Salz (H., M.). —  $CoC_{10}H_{18}O_4 + 7H_2O$ . Lasurblaue Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 8,34 Tle. wasserfreies Salz. —  $NiC_{10}H_{18}O_4 + 5H_2O$ . Hellgrüne Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 8,32 Tle. wasserfreies Salz (H., M.).

25. **2.2.3.4.4-Pentamethyl-pentandisäure,  $\beta,\gamma,\delta$ -Trimethyl-pentan- $\beta,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha,\beta,\alpha'$ -Pentamethyl-glutarsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .

Diäthylester  $C_{14}H_{26}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester und Zink auf Acetaldehyd, neben  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-buttersäureäthylester (BOUVEAULT, Bl. [3] 21, 1064). —  $Kp_{18}$ : 170–180°.  $D_4^{20}$ : 0,9953.

## 10. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{20}O_4$ .

1. **Undecandisäure, Nonan- $\alpha,\omega$ -dicarbonsäure**  $C_{11}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ . B. Aus Undecanol-(11)-säure-(1) durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessiglösung (WALKER, LUMSDEN, Soc. 79, 1194). Aus  $\alpha$ -Oxy-stearinsäure in essigsaurer Lösung mittels Chromsäure (neben Sebacinsäure und  $\alpha$ -Keto-stearinsäure) (SHUKOW, SCHESTAKOW, J. pr. [2] 67, 416). — Blättchen (aus Wasser). F: 110° (W., L.), 124° (SH., SCH.). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin. 100 Tle. Wasser von 20° lösen 0,014 Tle. (W., L.). Schwer löslich in heißem Wasser (SH., SCH.). —  $CaC_{11}H_{18}O_4$  (SH., SCH.). In heißem und kaltem Wasser ziemlich gleich löslich (W., L.).

2. **3-Methylsäure-decansäure-(1), Nonan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, n-Heptyl-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion der n-Hexyl-itacon-, -citracon- oder -mesaconsäure  $C_6H_{13} \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_{13} \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$  mit Natriumamalgam (FITTIG, HOEFFKEN, A. 304, 337). — Weiße Krystallschuppen. F: 90–91°. Leicht löslich in Wasser und Chloroform, schwer in kaltem Benzol +  $Ag_2C_{11}H_{18}O_4$ . Unlöslich in Wasser. —  $CaC_{11}H_{18}O_4 + H_2O$ . Weißes Pulver. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. —  $BaC_{11}H_{18}O_4$ . Käsiges Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

3.4-Dibrom-3-methylsäure-decansäure-(1),  $\beta,\gamma$ -Dibrom-nonan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, n-Hexyl-itaconsäure-dibromid  $C_{11}H_{18}O_4Br_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus n-Hexyl-itaconsäure und Brom in Chloroformlösung (FITTIG, STUBER, A. 305, 17). — Mikrokristallinisch (aus Benzol). F: 131–132°. — Wird durch Natriumamalgam in Hexylitaconsäure zurückverwandelt.

3. **3-Äthylsäure-nonansäure-(1),  $\beta$ -n-Hexyl-glutarsäure**  $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Durch Verseifen des zugehörigen Dinitrils (s. u.) mittels alkoholischer Kalilauge (BLAISE, GAULT, Bl. [4] 1, 94). — Krystalle (aus stark gekühltem Benzol + Petroläther). F: 37–38°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

Dinitril  $C_{11}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CN)_2$ . B. Durch Erhitzen von  $\alpha,\alpha'$ -Dioximino- $\gamma$ -n-hexyl-pimelinsäure  $C_6H_{13} \cdot CH[CH_2 \cdot C(N : OH) \cdot CO_2H]_2$  mit Wasser oder durch Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid auf  $\alpha,\alpha'$ -Diketo- $\gamma$ -n-hexyl-pimelinsäure in der Hitze (BLAISE, GAULT, Bl. [4] 1, 93). — Flüssig.  $Kp_{14}$ : 180°.

4. **3.7-Dimethylsäure-nonan, Nonan- $\gamma,\eta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-pimelinsäure**  $C_{11}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von Nonan- $\gamma,\gamma,\eta,\eta$ -tetracarbonsäure auf 210–220° (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 834). — Prismen (aus Wasser). F: 96–97° (PE., PR.). 100 Tle. Wasser lösen bei 13,5° 0,234 Tle. (PE., PR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $3,45 \times 10^{-5}$  (WALKER, Soc. 61, 701).

Diäthylester  $C_{15}H_{28}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-pimelinsäure durch Erhitzen mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 834). — Flüssig.  $Kp_{100}$ : 209–211°;  $D_4^{20}$ : 0,9667;  $D_4^{25}$ : 0,9583. Magnetisches Drehungsvermögen: PE., PR.

5. **4.6-Dimethylsäure-nonan, Nonan- $\delta,\zeta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dipropyl-glutarsäure**  $C_{11}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B.

Beim Erhitzen von Nonan- $\delta,\delta,\zeta,\zeta$ -tetracarbonsäure für sich oder von deren Tetraäthylester mit 70%iger Schwefelsäure (DRESSER, A. 256, 190). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt gegen 89°.

6. **2.6-Dimethyl-3-methylsäure-octansäure-(8),  $\beta,\zeta$ -Dimethyl-heptan- $\alpha,\epsilon$ -dicarbonsäure,  $\beta'$ -Methyl- $\alpha$ -isopropyl-pimelinsäure** (aktive Form)  $C_{11}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus ihrem Diäthylester (s. u.) durch 3-stündiges Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (KOETZ, SCHWARZ, A. 357, 207). — Das Calciumsalz liefert bei der Destillation mit Natronkalk Rechtsmenthon. —  $Ag_2C_{11}H_{18}O_4$ . Äußerst lichtempfindlich.

Diäthylester  $C_{15}H_{28}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus 18 g 4-Methyl-1-isopropyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester mit 0,4 g Natrium in 20 ccm Alkohol unter Druck bei 132° (6 Stunden) (KOETZ, A. 357, 206). — Öl.  $Kp_0$ : 151–153°. — Liefert beim Erhitzen mit Natrium 6-Methyl-3-isopropyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (K., SCH., A. 357, 210).

7. **2.6-Dimethyl-4-methylsäure-octansäure-(8),  $\beta,\zeta$ -Dimethyl-heptan- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\beta'$ -Methyl- $\alpha$ -isobutyl-adipinsäure**  $C_{11}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ . B. Der Ester entsteht im Gemisch mit  $\beta$ -Methyl-adipinsäureester aus 4-Methyl-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester durch Behandlung mit Isobutyljodid und Natrium in Alkohol (DIECKMANN, A. 317, 84). — Zäh, nicht krystallisierende Masse.  $Kp_{30}$ : 235–237°. —  $CaC_{11}H_{18}O_4$ . Krystallblättchen (aus Wasser).

8. **2.2.6-Trimethyl-3-methylsäure-heptansäure-(1),  $\beta,\zeta$ -Dimethyl-heptan- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -isoamyl-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Man behandelt die Natriumverbindung des  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäureesters in Alkohol mit Isoamyljodid und spaltet den entstandenen Dimethylisoamylcyanbernsteinsäureester durch anhaltendes Kochen mit starker Salzsäure (BONE, SFRANKLING, Soc. 77, 1305; vgl. Soc. 75, 855, 858). — F: 143–144°. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $6,16 \times 10^{-4}$ . —  $Ag_2C_{11}H_{18}O_4$ .

9. **2.6-Dimethyl-3.3-dimethylsäure-heptan,  $\beta,\zeta$ -Dimethyl-heptan- $\gamma,\gamma$ -dicarbonsäure, Isopropyl-isoamyl-malonsäure**  $C_{11}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

Diäthylester  $C_{15}H_{28}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Natriumisopropylmalonester und Isoamyljodid bei 150–200° (NEF, A. 318, 159). —  $Kp_{14}$ : 138–145°. — Wird nur sehr schwer von alkoholischem Kali verseift.

10. **2.6-Dimethyl-3.4-dimethylsäure-heptan,  $\beta,\zeta$ -Dimethyl-heptan- $\gamma,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -isobutyl-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Als  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -isobutyl-bernsteinsäure sind vier (inaktive) Säuren beschrieben worden, während theoretisch nur zwei diastereoisomere inaktive Säuren existieren können. Die Beziehung der nachstehend unter a und b aufgeführten beiden Säuren von BEATTY zu den unter c und d aufgeführten beiden Säuren von FICHTER ist unaufgeklärt. Vgl. FICHTER, A. 361, 374 Anm.

a) **Hochschmelzende  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -isobutyl-bernsteinsäure** von NEF und BEATTY  $C_{11}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Durch Oxydation von Isopropylisobutylbutyrolacton  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  mit Permanganat in alkalischer Lösung (NEF, A. 318, 153; BEATTY, Am. 30, 234). — Nadeln (aus Wasser). F: 142° (B.; N.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr wenig in Benzol und Ligroin (B.). —  $Ag_2C_{11}H_{18}O_4$  (B.).

b) **Niedrigschmelzende  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -isobutyl-bernsteinsäure** von BEATTY  $C_{11}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus den beiden isomeren  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -isobutyl-äthan-tricarbonsäureestern durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge (BEATTY, Am. 30, 237). — Nadeln oder Platten. F: 118–119°. Leicht löslich in Aceton, Essigester, Benzol; schwer in kaltem Wasser. Beim Erhitzen auf 240° scheint ein Anhydrid zu entstehen. —  $Ag_2C_{11}H_{18}O_4$ . —  $CaC_{11}H_{18}O_4$ . Krystallinisch.

Monoamid  $C_{11}H_{20}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Man erhitzt die bei 118–119°

schmelzende Isopropylisobutylbernsteinsäure auf 240° und löst dann in wäbr. Ammoniak (BEATTY, *Am.* 30, 238). — Nadeln. F: 145–146°. Löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin. —  $AgC_{11}H_{20}O_3N$ .

c) **Hochschmelzende  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -isobutyl-bernsteinsäure** von FICHTER  $C_{11}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von Dioxidiisopropylbenzochinon  $OC \begin{smallmatrix} \diagup C(OH):C(C_2H_5) \\ \diagdown C(C_2H_5):C(OH) \end{smallmatrix} CO$  mit wäbr. Natronlauge, neben bei 124° schmelzender  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -isobutyl-bernsteinsäure (FICHTER, *A.* 361, 392). Beim Erhitzen der bei 124° schmelzenden  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -isobutyl-bernsteinsäure mit 18%iger Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180–220° (F., *A.* 361, 396). — Nadeln (aus Wasser); F: 185–186°; krystallisiert bisweilen bei vorsichtiger Krystallisation in der Kälte mit 1 Mol. Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Äther, ziemlich schwer in Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Durch 4-stündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Anhydrid (Syst. No. 2475). —  $CaC_{11}H_{18}O_4 + H_2O$ . Krystallpulver.

d) **Niedrigschmelzende  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -isobutyl-bernsteinsäure** von FICHTER  $C_{11}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Siehe die unter c aufgeführte, bei 185–186° schmelzende  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -isobutyl-bernsteinsäure (FICHTER, *A.* 361, 394). — Würfelartige Krystalle (aus Wasser). F: 124°. Unterscheidet sich von der bei 185° bis 186° schmelzenden Säure durch größere Flüchtigkeit im Dampfstrom. — Gibt beim Erhitzen mit 18%iger Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180–220° die bei 185–186° schmelzende Säure. —  $CaC_{11}H_{18}O_4 + 2H_2O$ . Nadeln. —  $BaC_{11}H_{18}O_4 + 2H_2O$ . Blättchen.

11. **2.6-Dimethyl-4.4-dimethylsäure-heptan,  $\beta$ . $\zeta$ -Dimethyl-heptan- $\delta$ . $\delta$ -dicarbonsäure, Diisobutylmalonsäure**  $C_{11}H_{20}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht durch Erhitzen von 4,6 g Natrium in 55 g Alkohol mit 45 g Isobutylmalonsäurediäthylester und 30 g Isobutylbromid; man verseift mit alkoholischer Kalilauge (BENTLEY, PERKIN, *Soc.* 73, 61). — Dicke Prismen. Schmilzt bei 145° bis 150° unter Entwicklung von  $CO_2$ . Fast unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol und heißem Petroläther, schwer in kaltem Petroläther.

Diäthylester  $C_{15}H_{28}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Dickes Öl. Kp: 245–255°. — Bei der Reduktion mit Natrium + Alkohol entstehen Diisobutyllessigsäure,  $\beta$ . $\beta$ -Diisobutyl-äthylalkohol und  $\beta$ . $\beta$ -Diisobutyl-trimethylenglykol (BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] 31, 1205).

12. **Octylmalonsäure**  $C_{11}H_{20}O_4 = C_8H_{17} \cdot CH(CO_2H)_2$  (die Struktur der Octylgruppe ist nicht bekannt). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$  bei 25°:  $9,5 \times 10^{-4}$  (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 200), für die zweite Stufe  $k_2$ :  $0,65 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (S., *Ph. Ch.* 25, 225).

## 11. Dicarbonsäuren $C_{12}H_{22}O_4$ .

1. **Dodecandisäure, Decan- $\alpha$ . $\alpha$ -dicarbonsäure, Dekamethylendicarbonsäure**  $C_{12}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$ . B. Man kocht das aus Undecylensäuremethyl-ester  $CH_3 \cdot CH \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2CH_3$  durch Addition von Bromwasserstoff entstehende Gemisch der Ester  $CH_3Br \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2CH_3$  und  $CH_3 \cdot CHBr \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2CH_3$  (vgl. WALKER, LUMSDEN, *Soc.* 79, 1191) mit Cyankalium und Alkohol und verseift das Produkt mit alkoholischem Kali (NÖRDLINGER, *B.* 23, 2357). Aus 11-Brom-undecansäure durch Umsetzung mit KCN und darauf folgende Verseifung (WALKER, LUMSDEN, *Soc.* 79, 1201). Beim Kochen ihres (aus 1.10-Dijod-decan erhältlichen) Dinitrils mit alkoholischem Natriumäthylat (v. BRAUN, *B.* 42, 4550). Durch Elektrolyse des pimelinäthylester-säuren Kaliums und Verseifung des dabei entstehenden Diäthylesters (KOMPPA, *C.* 1899 II, 1016; *B.* 34, 900; WALKER, LUMSDEN, *Soc.* 79, 1200). In geringer Menge bei der Einw. von Kohlendioxyd auf das Reaktionsprodukt aus 1.5-Dibrom-pentan und Magnesium in Äther (GRIGNARD, VIGNON, *C. r.* 144, 1359). Aus Hydnocarbonsäure (Syst. No. 894) durch Oxydation mit überschüssigem Permanganat in alkalischer Lösung (BARBOWCLIFF, POWER, *Soc.* 91, 577). — Flache Nadeln (aus heißem Wasser oder Essigester). F: 123° (B., P.), 124–125° (G., V.), 124,5–125,5° (N.), 125,5–127° (K.), 126,5–127° (W., L.). Kp<sub>10</sub>: 245° (N.). 100 Tle. Wasser lösen bei 23° 0,005 Tle., bei 100° 0,113 Tle. (N.), bei 23° 0,0059 Tle. und bei 100° 0,105 Tle. (K.), bei 23° 0,003 Tle., bei 54° 0,027 Tle., bei 84° 0,120 Tle., bei 100° 0,368 Tle. Säure (W., L.). —  $Ag_2C_{12}H_{20}O_4$ . Weiß, lichtbeständig (v. BR.; K.).

Dinitril, Dekamethylendicyanid  $C_{12}H_{20}N_4 = NC \cdot [CH_2]_{10} \cdot CN$ . B. Aus 1.10-Dijod-decan und Kaliumcyanid in wäbr.-alkoholischer Lösung (v. BRAUN, *B.* 42, 4550). — Schwere

Flüssigkeit; wird in Eis fest; schmilzt bei Zimmertemperatur.  $Kp_{17}$ : 225–228°. — Wird durch Natrium und Alkohol zu 1.12-Diamino-dodecan reduziert.

2. **2.7-Dimethyl-4.4-dimethylsäure-octan**,  $\beta,\eta$ -**Dimethyl-octan- $\delta,\delta$ -dicarbonsäure**, **Isobutylisoamylmalonsäure**  $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

**Diäthylester**  $C_{16}H_{30}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Natrium-isobutylmalonsäurediäthylester und Isoamyljodid bei 150–200° (NEF, A. 318, 155). —  $Kp_{16}$ : 148–153°. — Wird nur sehr schwer von alkoholischer Kalilauge verseift.

3. **2.7-Dimethyl-4.5-dimethylsäure-octan**,  $\beta,\eta$ -**Dimethyl-octan- $\delta,\epsilon$ -dicarbonsäure**,  $\alpha,\alpha'$ -**Diisobutyl-bernsteinsäure**  $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Existiert in zwei diastereoisomeren Formen. B. Ein Gemisch beider Formen entsteht, wenn man Diisobutylcyanbernsteinsäureester erst mit alkoholischer Kalilauge und dann mit 50%iger Schwefelsäure hydrolysiert; bei der Dampfdestillation geht das Anhydrid der niedrigschmelzenden Säure über und die hochschmelzende Säure bleibt zurück (BONE, SPRANKLING, Soc. 77, 1300).

a) Niedrigschmelzende Form, „cis- $\alpha,\alpha'$ -Diisobutyl-bernsteinsäure“  $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Krystalle (aus Wasser). F: 97° bis 98°. Schwer löslich in Wasser. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $5,6 \times 10^{-4}$ . — Gibt eine flüssige Anilsäure. Bildet ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 280–286°. —  $CaC_{12}H_{20}O_4 + 3H_2O$ . Schwer löslich.

b) Hochschmelzende Form, „trans- $\alpha,\alpha'$ -Diisobutyl-bernsteinsäure“  $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 193–195°. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,25 \times 10^{-4}$ . — Geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 180° in das Anhydrid der niedrigschmelzenden Säure über. Gibt eine Anilsäure vom Schmelzpunkt 134–135°. —  $Ag_2C_{12}H_{20}O_4$ .

4. **3.3.6.6-Tetramethyl-octandisäure**,  $\beta,\beta,\epsilon,\epsilon$ -**Tetramethyl-hexan- $\alpha,\zeta$ -dicarbonsäure**,  $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -**Tetramethyl-korksäure**  $C_{12}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Diäthylester durch Verseifung mit methylalkoholischer Kalilauge (WALKER, WOOD, Soc. 89, 601). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol oder Aceton). F: 164–165°. 1 Liter Wasser löst bei 25° 0,17 g. Schwer löslich in Benzol und Petroläther, ziemlich leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol. —  $K_2C_{12}H_{20}O_4$ . — Krystalle (aus Alkohol). —  $Ag_2C_{12}H_{20}O_4$ . Weißer Niederschlag. —  $CaC_{12}H_{20}O_4 + 3H_2O$ . Krystalle (aus Wasser).

**Diäthylester**  $C_{16}H_{30}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2C_2H_5$ . B. Bei der Elektrolyse des in Wasser gelösten Natriumsalzes des  $\beta,\beta$ -Dimethyl-glutarsäuremonoäthylesters, das man aus dem  $\beta,\beta$ -Dimethyl-glutarsäureanhydrid mit äthylalkoholischem Natriumäthylat erhält (WALKER, WOOD, Soc. 89, 600). — Öl.  $Kp_{735}$ : 292–293°.  $D_{25}^{25}$ : 0,965.

2-Brom-3.3.6.6-tetramethyl-octandisäure,  $\alpha$ -Brom- $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetramethyl-korksäure  $C_{12}H_{21}O_4Br = HO_2C \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt 30 g  $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -Tetramethyl-korksäure erst mit 120 g Phosphorpentabromid und dann mit 22 g Brom auf dem Wasserbade und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (WOOD, Soc. 89, 605). — Nadeln (aus Benzol). F: 107–110°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Gibt beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge nur die  $\alpha$ -Oxy- $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetramethyl-korksäure.

2.7-Dibrom-3.3.6.6-tetramethyl-octandisäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetramethyl-korksäure  $C_{12}H_{20}O_4Br_2 = HO_2C \cdot CHBr \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt 10 g  $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -Tetramethyl-korksäure erst mit 40 g Phosphorpentabromid und dann 24 Stunden lang mit 17–18 g Brom und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser (WOOD, Soc. 89, 607). — Krystalle (aus Wasser). F: 178–180°. — Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge  $\alpha,\alpha'$ -Dioxy- $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -tetramethyl-korksäure.

5. **3.4-Diäthyl-3.4-dimethylsäure-hexan**,  $\gamma,\delta$ -**Diäthyl-hexan- $\gamma,\delta$ -dicarbonsäure**, **Tetraäthylbernsteinsäure**  $C_{12}H_{22}O_4 = HO_2C \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen des Natriumsalzes des Tetraäthylbernsteinsäuremonomethylesters mit wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade (J. WALKER, A. P. WALKER, Soc. 87, 964). — Krystalle (aus Äther + Petroläther). Schmilzt bei 149° unter Anhydridbildung. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, schwer in Petroläther und Wasser. Löslich in 4000 Tln. Wasser

von 25°. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $4,4 \times 10^{-4}$ . — Geht in kalt gesättigter wäßr. Lösung in zwei Tagen völlig in das Anhydrid (Syst. No. 2475) über.

**Monomethylester**  $C_{13}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Tetraäthylbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) durch Kochen mit methylalkoholischem Natriummethylat (J. WALKER, A. P. WALKER, *Soc.* 87, 963). — Krystalle (aus Äther). *F.*: 48°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen für sich auf 120° in Tetraäthylbernsteinsäureanhydrid über.

**Diäthylester**  $C_{15}H_{30}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes des Diäthylmalonsäuremonoäthylesters (J. WALKER, A. P. WALKER, *Soc.* 87, 962; vgl. BROWN, WALKER, A. 274, 51). — *Kp.*: 168–172°. *D.*: 1,011. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 110° Tetraäthylbernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475).

## 12. Dicarbonsäuren $C_{13}H_{24}O_4$ .

1. **Tridecandisäure, Undecan- $\alpha$ , $\lambda$ -dicarbonsäure, Brassylsäure**  $C_{13}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . *B.* Man kondensiert 11-Brom-undecansäure-methylester mit Natriummalonester, verseift den entstehenden Undecantricarbonsäureester mit alkoholischer Kalilauge zur freien Säure und erhitzt diese auf ca. 114° (KRAFFT, SELDIS, *B.* 33, 3573; WALKER, LUMSDEN, *Soc.* 79, 1196). Entsteht beim Erhitzen von Pelargonylbrassylamidsäure  $CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$  mit Salzsäure (*D.*: 1,19) auf 150° (SPIECKERMANN, *B.* 29, 811). Neben anderen Säuren beim Versetzen von Behenolsäure  $C_{22}H_{40}O_2$  (S. 497) mit rauchender Salpetersäure (v. GROSSMANN, *B.* 26, 644; vgl. HAUSKNECHT, A. 143, 45). Beim Erwärmen von Erucasäure oder Isoerucasäure mit Salpetersäure (*D.*: 1,48), neben Pelargonsäure und 1,1-Dinitro-nonan (FILETTI, PONZIO, *G.* 23 II, 383; *J. pr.* [2] 48, 323; PONZIO, *G.* 34 II, 54). Aus Chaulmoograsäure durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Permanganat (entsprechend 6–8 Atomen Sauerstoff), neben anderen Produkten (BARROW-CLIFF, POWER, *Soc.* 91, 569). Reinigung durch Destillation und Krystallisation des Dimethylesters: KOMPPA, *C.* 1899 II, 1016. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol oder aus Essigester). *F.*: 112° (v. G.; SP.; B., P.), 112–113° (W., L.), 114° (F., P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther (F., P.). 100 Tle. Wasser von 24° lösen 0,004 Tle. (W., L.). —  $CuC_{13}H_{22}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Wird wasserfrei bei 160° (v. G.). —  $Ag_2C_{13}H_{22}O_4$ . Unlöslich in Wasser (H., v. G.). Lichtbeständig (v. G.). —  $CaC_{13}H_{22}O_4 + H_2O$ . Unlöslich in Wasser und Alkohol (H.; v. G.). —  $BaC_{13}H_{22}O_4 + 2H_2O$ . Verliert bei 100° die Hälfte, bei 150° drei Viertel des Krystallwassers (v. G.).

**Dimethylester**  $C_{15}H_{30}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von Brassylsäure (FILETTI, PONZIO, *G.* 23 II, 394; *J. pr.* [2] 48, 333). — Glänzende Täfelchen (aus verdünntem Alkohol). *F.*: 36°; *Kp.*: 326–328° (korr.). Sehr leicht löslich in den üblichen Solvenzien.

**Brassylsäure-monopelargonylamid, Pelargonylbrassylamidsäure**  $C_{22}H_{41}O_4N = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO_2H$ . *B.* Durch allmähliches Eintragen unter Kühlung von 3 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Ketooximinobehensäure (Syst. No. 287) in absolutem Äther und Behandeln mit Wasser (SPIECKERMANN, *B.* 29, 810). — Krystalle (aus 95%igem Alkohol). *F.*: 116°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (*D.*: 1,19) auf 150° in Pelargonsäure, Ammoniak und Brassylsäure.

**Tridecandiamid, Brassylsäurediamid**  $C_{13}H_{24}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot [CH_2]_{11} \cdot CO \cdot NH_2$ . Nadeln (aus Alkohol); *F.*: 177°; unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, ziemlich leicht löslich in Alkohol (FILETTI, PONZIO, *G.* 23 II, 395; *J. pr.* [2] 48, 333).

2. **3-Methyl-dodecandisäure,  $\beta$ -Methyl-decan- $\alpha$ , $\alpha$ -dicarbonsäure**  $C_{13}H_{24}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. WALKER, LUMSDEN, *Soc.* 79, 1191. — *B.* Aus der Tricarbonsäure, deren Trimethylester durch Kombination des Brom-undecansäureesters  $CH_3 \cdot CHBr \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (S. 358) mit Natriummalonsäureester entsteht, durch Erhitzen auf 125° (KOMPPA, *C.* 1899 II, 1016; *B.* 34, 897). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). *F.*: 81–82°. *Kp.*: 238° (unkorr.). 1 Tl. löst sich in 9660 Tln. Wasser von 15°. Leichter löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol. —  $Ag_2C_{13}H_{22}O_4$  (K.). —  $BaC_{13}H_{22}O_4$  (K.).

**Dimethylester**  $C_{15}H_{30}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Bei 0° nicht erstarrendes Öl. *Kp.*: 319–321°; *Kp.*: 184°; *D.*: 0,9697 (KOMPPA, *C.* 1899 II, 1016; *B.* 34, 900).

Diamid  $C_{13}H_{22}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_6 \cdot CO \cdot NH_2$ . Nadeln (aus Wasser oder verdünntem Alkohol). F: 155–156°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol (KOMPPA, C. 1899 II, 1016; vgl. B. 34, 899).

3. **4.8-Dimethylsäure-undecan, Undecan- $\delta,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dipropyl-pimelinsäure**  $C_{13}H_{24}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Undecan- $\delta,\delta,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure auf 200–220° (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 837). — Krystalle (aus Petroläther). F: 95–96° (PE., PR.). 100 Tle. Wasser lösen bei 13,5° 0,049 Tle. (PE., PR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,2 \times 10^{-5}$  (WALKER, Soc. 61, 701). —  $Ag_2C_{13}H_{22}O_4$ . Schwer löslich in Wasser (PE., PR.).

Diäthylester  $C_{17}H_{32}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der Säure durch Alkohol und Schwefelsäure (PE., PR.). — Flüssig.  $Kp_{100}$ : 224–226°.  $D_4^{25}$ : 0,9578;  $D_{25}^{25}$ : 0,9495;  $D_{25}^{25}$ : 0,9436. Magnetisches Drehungsvermögen: PE., PR.

4. **2.8-Dimethyl-3.7-dimethylsäure-nonan,  $\beta,\beta$ -Dimethyl-nonan- $\gamma,\eta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Diisopropyl-pimelinsäure**  $C_{13}H_{24}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Analog der  $\alpha,\alpha'$ -Dipropyl-pimelinsäure (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 840). — Nadeln (aus Ligroin). F: 96–98° (PE., PR.). 100 Tle. Wasser lösen bei 13,5° 0,096 Tle. (PE., PR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,2 \times 10^{-5}$  (WALKER, Soc. 61, 701).

Diäthylester  $C_{17}H_{32}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus der Säure durch Alkohol und Schwefelsäure (PE., PR.). — Dickflüssig.  $Kp_{100}$ : 220–222°.  $D_4^{25}$ : 0,9651;  $D_{25}^{25}$ : 0,9567;  $D_{25}^{25}$ : 0,9507. Magnetisches Drehungsvermögen: PE., PR.

5. **2.8-Dimethyl-5.5-dimethylsäure-nonan,  $\beta,\beta$ -Dimethyl-nonan- $\varepsilon,\varepsilon$ -dicarbonsäure, Diisomylmalonsäure**  $C_{13}H_{24}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot (CH_2)_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Durch Verseifen des Diäthylesters (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (FOURNIER, C. r. 128, 1288). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 147–148°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen auf 175° in  $CO_2$  und Diisomyllessigsäure.

Diäthylester  $C_{17}H_{32}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Äquimolekulare Mengen von Isoamylmalonsäurediäthylester und Isoamylbromid werden mit alkoholischem Natriumäthylat 4 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt (FOURNIER, C. r. 128, 1288). — Flüssig.  $Kp$ : 278–280°;  $D_{20}^{20}$ : 0,993 (F.).  $Kp_{20}$ : 162–165° (NEF, A. 318, 146 Anm.; 320, 345).

13. **Tetradecandisäure, Dodecan- $\alpha,\mu$ -dicarbonsäure, Dodekamethylen-dicarbonsäure**  $C_{14}H_{26}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des Korksäuremonoäthylesters; man verseift durch einen großen Überschuß siedender alkoholischer Kalilauge (BROWN, WALKER, A. 261, 123). Aus Chaulmoogra-säure, sowie aus Heptadecanon-(4)-disäure,  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$ , durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Permanganat (entsprechend 6–8 Atomen Sauerstoff), neben anderen Produkten (BARROWCLIFF, POWER, Soc. 91, 568). — Blättchen (aus Wasser, Alkohol oder Essigester). F: 123° (BR., W.), 124° (BA., P.). Mäßig löslich in kaltem Alkohol und Äther (BR., W.). Löslich in 4000 Tln. Wasser bei Siedehitze, in 20000 Tln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (BR., W.). —  $K_2C_{14}H_{24}O_4$  (BR., W.). —  $Ag_2C_{14}H_{24}O_4$  (BR., W.). —  $CuC_{14}H_{24}O_4$  (BR., W.). —  $MgC_{14}H_{24}O_4$  (BR., W.). —  $BaC_{14}H_{24}O_4$  (BR., W.).

Dimethylester  $C_{16}H_{30}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Methylalkohol). F: 41°; schwer löslich in Äther (BARROWCLIFF, POWER, Soc. 91, 568).

Diäthylester  $C_{18}H_{34}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Glänzende Krystallmasse. F: 27° (BROWN, WALKER, A. 261, 123). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Äther und Alkohol. Nicht unzerstört destillierbar.

#### 14. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{28}O_4$ .

1. **2.10-Dimethyl-4.8-dimethylsäure-undecan,  $\beta,\alpha$ -Dimethyl-undecan- $\delta,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Diisobutyl-pimelinsäure**  $C_{15}H_{28}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von  $\beta,\alpha$ -Dimethyl-undecan- $\delta,\delta,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure auf 200–220° (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 842). — F: 82–84°. 100 Tle. Wasser lösen bei 13,5° 0,038 Tle.

Diäthylester  $C_{19}H_{36}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Flüssig.  $Kp_{100}$ : 235–237°.  $D_4^{25}$ : 0,9444;  $D_{25}^{25}$ : 0,9363;  $D_{25}^{25}$ : 0,9303 (PE., PR., Soc. 59, 842).

2. **2.10-Dimethyl-5.7-dimethylsäure-undecan**,  $\beta,\alpha$ -**Dimethyl-undecan-5.7-dicarbonsäure**,  $\alpha,\alpha'$ -**Diisoamyl-glutarsäure**  $C_{14}H_{28}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

4.8- oder 5.7-Dibrom-2.10-dimethyl-5.7-dimethylsäure-undecan, Diisoamylidenglutarsäure-dihydrobromid  $C_{14}H_{26}O_4Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_4Br(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_2H_4Br(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Bei mehrstündigem Stehen von Diisoamylidenglutarsäure mit einer bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (FITTIG, BRONNERT, A. 262, 362). — Glänzende Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 174°. Leicht löslich in Äther und Chloroform.

4.5.7.8-Tetrabrom-2.10-dimethyl-5.7-dimethylsäure-undecan, Diisoamylidenglutarsäure-tetrabromid  $C_{14}H_{24}O_4Br_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H) \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. Diisoamylidenglutarsäure und 4 At.-Gew. Brom in 30%iger Chloroformlösung (FITTIG, BRONNERT, A. 262, 361). — Lange Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 172°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Benzol und Ligroin. — Beim Kochen mit verdünnter, überschüssiger Sodalösung entsteht Isovaleraldehyd.

## 15. Dicarbonsäuren $C_{16}H_{30}O_4$ .

1. **4.5-Dipropyl-4.5-dimethylsäure-octan**,  $\delta,\epsilon$ -**Dipropyl-octan- $\delta,\epsilon$ -dicarbonsäure**, **Tetrapropylbernsteinsäure**  $C_{16}H_{30}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Monomethylester (s. u.) beim Erwärmen mit 5%iger wäbr. Kalilauge (CRICHTON, Soc. 89, 934). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 137°. Sehr leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Petroläther und Benzol, unlöslich in Wasser. Geht in Alkohol oder Benzol leicht in das Anhydrid (Syst. No. 2475) über.

Monomethylester  $C_{17}H_{32}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Anhydrid der Säure und Natriummetholat (CRICHTON, Soc. 89, 934). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). F: 77–78°. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 80° in Methylalkohol und das Anhydrid der Säure. Wird durch wäbr. Kalilauge zu Tetrapropylbernsteinsäure verseift.

Diäthylester  $C_{20}H_{38}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Kaliumsalz des Dipropylmalonsäuremonoäthylesters durch Elektrolyse in wäbr. Lösung, neben anderen Verbindungen (CRICHTON, Soc. 89, 933). — Liefert mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 50–120° das Anhydrid der Säure. Wird von alkoholischer Kalilauge nicht verseift.

2. **Thapsiasäure**  $C_{16}H_{30}O_4$ . B. Durch Behandeln der getrockneten Wurzeln von *Thapsia garganica* L. mit Äther wird ein Harz ausgezogen, das sich unter Zersetzung in kalter, konz. Kalilauge löst; durch Säuren werden aus der alkalischen Lösung Thapsiasäure, Normalcaprylsäure und eine indifferente Verbindung ausgeschieden; bleibt jedoch die alkalische Lösung 24 Stunden lang stehen, so krystallisiert thapsiasaures Kalium aus (CANZONERI, G. 18, 514). — Schüppchen (aus Alkohol). F: 123–124°. Fast unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Benzol; löslich in Alkohol, schwerer in Äther. Destilliert unzersetzt. — Geht beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid  $C_{16}H_{28}O_3$  (Syst. No. 2475) über. —  $K_2C_{16}H_{28}O_4 + xH_2O$ . Glänzende Prismen. —  $BaC_{16}H_{28}O_4$ . Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser. —  $Ag_2C_{16}H_{28}O_4$ . Unlöslicher Niederschlag.

## 16. Dicarbonsäuren $C_{17}H_{32}O_4$ .

1. **2-Methylsäure-hexadecansäure-(1)**, **Pentadecan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure**, **Tetradecylmalonsäure**  $C_{17}H_{32}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Bei viertägigem Kochen von  $\alpha$ -Cyan-palmitinsäure oder Tetradecylmalonamidsäure mit alkoholischem Kali (HELL, JORDANOW, B. 24, 991). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: 117–118°. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem Eisessig. —  $CuC_{17}H_{30}O_4$ . —  $Ag_2C_{17}H_{30}O_4$ . —  $CaC_{17}H_{30}O_4$ . —  $ZnC_{17}H_{30}O_4$ . —  $CdC_{17}H_{30}O_4$ .

Monoamid, Tetradecylmalonamidsäure  $C_{17}H_{32}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man kocht 2 Tage lang  $\alpha$ -Cyan-palmitinsäure mit konz. alkoholischer Natronlauge (HELL, JORDANOW, B. 24, 990). — Glänzende Schuppen. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol. — Zerfällt vor dem Schmelzen in Palmitinsäureamid und Kohlendioxyd.

Mononitril,  $\alpha$ -Cyan-palmitinsäure  $C_{17}H_{31}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH(CO_2H) \cdot CN$ . B. Bei 4–5-tägigem Kochen einer alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Brom-palmitinsäureäthylester

mit einer konz. wäbr. Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Cyankalium (HELL, JORDANOW, B. 24, 988). — Blättchen (aus Eisessig). F: 75–76°. — Spaltet beim Erhitzen auf 170–220° Kohlendioxyd ab.

2. **Roccellsäure**  $C_{17}H_{32}O_4$ . V. In den Flechten *Roccella fuciformis* und *tinctoria* (HEEREN, Gm. 4, 1379). Neben Oxyroccellsäure und Erythrin in *Roccella peruviana* (HESSE, J. pr. [2] 57, 261). Unter den in Alkohol leicht löslichen Teilen von *Lecanora sordida* (Pers.) Th. Fr. (HESSE, J. pr. [2] 58, 497). In *Lecanora cenisea* und *Lepraria latebrarum* (ZOFF, A. 295, 264, 290; 340, 290). In *Lecanora glaucoma* (Hoffm.) Ach. (ZOFF, A. 327, 342). In *Lecidea aglaeotera* Nyl. (ZOFF, A. 336, 72). — Darstellung aus *Roccella fuciformis*: HESSE, A. 117, 333. Darstellung aus *Lepraria latebrarum*: ZOFF, A. 313, 318. — Blättchen (aus Eisessig, Benzol oder Alkohol). F: 132° (korr.) (HESSE, A. 117, 336), 130° (Z., A. 295, 264), 128° (Z., A. 313, 317; 336, 73). Auch in siedendem Wasser nicht merkbar löslich (HEEREN). Leicht löslich in kaltem Äther, schwer in kaltem Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol, unlöslich in kaltem Petroläther (Z., A. 295, 265). — Löslich in verdünnter Kalilauge, Ammoniak, Sodalösung und Boraxlösung (H., A. 117, 335). Äußerst beständig gegen konz. Säuren und Alkalien, sowie gegen Brom (H., A. 117, 335). Gegen 200° verflüchtigt sich die Säure, dabei teilweise in Anhydrid (Syst. No. 2475) übergehend (H., A. 117, 336). —  $KC_{17}H_{31}O_4 + 2H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser (H., J. pr. [2] 57, 261). —  $Cu(C_{17}H_{31}O_4)_2$ . Grüner flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser (H., J. pr. [2] 57, 263). —  $AgC_{17}H_{31}O_4$ . Nadeln. Lichtbeständig. Unlöslich in Wasser (H., J. pr. [2] 57, 263). —  $Ag_2C_{17}H_{30}O_4$  (H., A. 117, 339). —  $Ca(C_{17}H_{31}O_4)_2$ . Unlöslich in Wasser und Alkohol (H., J. pr. [2] 57, 263). —  $CaC_{17}H_{30}O_4 + H_2O$ . Amorpher Niederschlag (H., A. 117, 338). —  $Ba(C_{17}H_{31}O_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (H., J. pr. [2] 57, 262). —  $BaC_{17}H_{30}O_4$ . Mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser (H., A. 117, 337; J. pr. [2] 58, 498). —  $PbC_{17}H_{30}O_4$ . Nadeln (H., J. pr. [2] 57, 263). —  $2PbC_{17}H_{30}O_4 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$  (H., A. 117, 339).

**Diäthylester der Roccellsäure**  $C_{31}H_{40}O_4 = C_{15}H_{20}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Leiten von Chlorwasserstoff in die erwärmte alkoholische Lösung von Roccellsäure (HESSE, A. 117, 340). — Aromatisch riechendes Öl.

## 17. Dicarbonsäuren $C_{18}H_{34}O_4$ .

1. **Octadecandisäure, Hexadecan- $\alpha,\pi$ -dicarbonsäure**  $C_{18}H_{34}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht durch Elektrolyse einer wäbr. Lösung des Kaliumsalzes des Sebacinsäuremonoäthylesters bei 50°; man verseift durch siedende, überschüssige alkoholische Kalilauge (CRUM BROWN, WALKER, A. 261, 125). — Platten (aus Alkohol). F: 118°. Wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser. —  $K_2C_{18}H_{32}O_4$ . —  $CuC_{18}H_{32}O_4$ . —  $MgC_{18}H_{32}O_4$ . —  $BaC_{18}H_{32}O_4$ .

**Diäthylester**  $C_{32}H_{42}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_{16} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Krystallmasse. F: 43°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (C. B., W., A. 261, 125).

2. **3-Methylsäure-heptadecansäure-(1), Hexadecan- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, Tetradeacybernsteinsäure**  $C_{18}H_{34}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Das Nitril entsteht bei 30-stündigem Erhitzen von 18 g Cetendibromid  $C_{16}H_{32}Br_2$  mit 15 g Kaliumcyanid und 25 g Alkohol auf 160–190°; man verseift mit alkoholischem Kali (KRAFFT, GROSJEAN, B. 23, 2355). — Krystalle. Schmilzt bei 121° unter Übergang in das Anhydrid (Syst. No. 2475). —  $Ag_2C_{18}H_{32}O_4$ . Krystallinisch.

## 18. Dicarbonsäuren $C_{19}H_{36}O_4$ .

1. **Nonadecandisäure, Heptadecan- $\alpha,\rho$ -dicarbonsäure**  $C_{19}H_{36}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_{17} \cdot CO_2H$ . V. Als Glycerid im Japanwachs (SCHAAL, B. 40, 4787). — Nicht in reinem Zustand erhalten. — Durch Destillation mit Bariumhydroxyd unter 15 mm Druck entsteht n-Heptadecan.

2. **2-Methylsäure-octadecan, Heptadecan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, Cetylmalonsäure**  $C_{19}H_{36}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Malonsäurediäthylester mit den berechneten Mengen Natriumäthylat in Alkohol und Cetyljodid; man verseift mit wäbr. Kalilauge (GUTZERT, A. 206, 357). Bei 6–7-tägigem Kochen von  $\alpha$ -Cyan-stearinsäure oder bei 3–4-tägigem Kochen der Cetylmalonamidsäure mit alkoholischem Kali (HELL, SADOMSKY, B. 24, 2781). — Tafelchen (aus heißem Eisessig). F: 121,5–122° (H., S.); 120–121° (KRAFFT, B. 17, 1630). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Ätheralkohol, warmem Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Petroläther, unlöslich in Wasser (H., S.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2707,7

Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 49, 114). —  $CuC_{19}H_{34}O_4$  (H., S.). —  $Ag_2C_{19}H_{34}O_4$ . Unempfindlich gegen Licht (G.; H., S.). —  $BaC_{19}H_{34}O_4$ . Krystallinisch (H., S.; KR.). —  $ZnC_{19}H_{34}O_4$  (H., S.). —  $CdC_{19}H_{34}O_4$  (H., S.).

**Dimethylester**  $C_{21}H_{40}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Erwärmen von Cetylmalonsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (H. MEYER, M. 27, 1094). — Krystalle (aus Äther). F: 44°.

**Monoamid, Cetylmalonamidsäure**  $C_{19}H_{37}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei 2–3-tägigem Kochen von  $\alpha$ -Cyan-stearinsäure (s. u.) mit alkoholischem Kali (HELL, SADOWSKY, B. 24, 2780). — Schüppchen (aus Ligroin + Alkohol). Löslich in warmem Alkohol, Äther, heißem Benzol, schwer löslich in Ligroin. — Zerfällt bei 130–150°, ohne zu schmelzen, in Stearinsäureamid und Kohlendioxyd.

**Mononitril,  $\alpha$ -Cyan-stearinsäure**  $C_{19}H_{35}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Bei 5–6-tägigem Kochen von 50 g  $\alpha$ -Brom-stearinsäureäthylester, gelöst in Alkohol, mit der warmgesättigten Lösung von 14 g Kaliumcyanid in Wasser (HELL, SADOWSKY, B. 24, 2778). — Perlmutterglänzende Blättchen oder Prismen (aus Alkohol + Ligroin). F: 83,5°. Zerfällt bei 200–250° in Stearinsäurenitril und  $CO_2$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Unlöslich in Petroläther. — Alkoholische Kalilauge erzeugt bei mehrtägigem Kochen erst Cetylmalonamidsäure, dann Cetylmalonsäure.

**3. 9.9-Dimethylsäure-heptadecan, Heptadecan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, Di-n-octyl-malonsäure**  $C_{19}H_{38}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . B. Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von 20 g Malonsäurediäthylester mit der alkoholischen Lösung von 5,75 g Natrium und 60 g Octyljodid; man verseift durch Erwärmen mit konz. Natronlauge (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 163). — Krystalle (aus Benzol). F: 75°. Löslich in Alkohol, Äther, heißem Benzol, unlöslich in Wasser. —  $CaC_{19}H_{38}O_4$ . Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

**Diäthylester**  $C_{23}H_{44}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_7 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH_3$ . Öl. Kp: 338° bis 340°;  $D_4^{20}$ : 0,896 (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 163).

**19. Eikosandisäure, Octadecan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure**  $C_{20}H_{38}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_{18} \cdot CO_2H$ . V. Als Glycerid im Japanwachs (SCHAAL, B. 40, 4787). — Nicht in reinem Zustande erhalten. — Durch Destillation mit Bariumhydroxyd unter 15 mm Druck entsteht n-Octadecan.

## 20. Dicarbonsäuren $C_{21}H_{40}O_4$ .

**1. Heneikosandisäure, Nonadecan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure**  $C_{21}H_{40}O_4 = HO_2C \cdot [CH_2]_{19} \cdot CO_2H$ . Zur Zusammensetzung vgl. SCHAAL, B. 40, 4785. V. Als Glycerid im Japanwachs (GEITEL, v. D. WANT, J. pr. [2] 61, 153; SCH.). — Weiße Blättchen (aus Alkohol oder Chloroform). F: 117,7–117,9° (G., v. D. W.), 117–117,5° (SCH.). Schwerer als Wasser. In den meisten Mitteln sehr wenig löslich (G., v. D. W.). — Verliert beim Erhitzen auf 200° Wasser und  $CO_2$  unter Bildung eines Ketones vom Schmelzpunkt 82–83° (G., v. D. W.). Beim Erhitzen mit Barythydrat unter 15 mm Druck erfolgt Zerfall in  $CO_2$  und Nonadecan (SCH.). —  $Ag_2C_{21}H_{38}O_4$ . Krystallinisch (SCH.).

**Diäthylester**  $C_{25}H_{46}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_{19} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Erwärmen des Silbersalzes der Säure mit Äthyljodid und Alkohol auf 100° (SCHAAL, B. 40, 4786). — F: 53°.

**Diamid**  $C_{21}H_{40}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot [CH_2]_{19} \cdot CO \cdot NH_2$ . Krystalle (aus Isobutylalkohol). F: 174–175° (SCHAAL, B. 40, 4786).

**2. 2-Methylsäure-eikosansäure-(1), Nonadecan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, Octadecylmalonsäure**  $C_{21}H_{40}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Entsteht neben Octadecylmalonamidsäure bei 4-tägigem Kochen von  $\alpha$ -Cyan-arachinsäure mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (BACZEWSKI, M. 17, 544). — Krystallinische Körnchen (aus Eisessig). F: 109–110°. Löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther.

**Monoamid, Octadecylmalonamidsäure**  $C_{21}H_{41}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Entsteht neben Octadecylmalonsäure bei 4-tägigem Kochen von  $\alpha$ -Cyan-arachinsäure mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (BACZEWSKI, M. 17, 543). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 126° unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Unlöslich in Äther. —  $Ca(C_{21}H_{40}O_3N)_2$ . Amorph.

**Mononitril,  $\alpha$ -Cyan-arachinsäure**  $C_{21}H_{39}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{17} \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Bei 5-tägigem Kochen von  $\alpha$ -Brom-arachinsäureäthylester in Alkohol mit überschüssigem Kaliumcyanid in wenig Wasser (BACZEWSKI, M. 17, 542). — Krystallpulver (aus Alkohol).

F: 88°. — Verliert bei 170—220° Kohlendioxyd. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entstehen Octadecylmalonamidsäure und Octadecylmalonsäure.

3. *Phellogensäure*  $C_{21}H_{40}O_4$  und

4. *Isophellogensäure*  $C_{21}H_{40}O_4$  s. bei Kork, Syst. No. 4876.

**21. 2-Methylsäure-dokosansäure-(1), Heneikosan- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, Eikosylmalonsäure**  $C_{23}H_{44}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{19} \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Aus Cyanbehensäure durch 1-tägiges Kochen mit alkoholischem Kali (FILETI, G. 27 II, 302). — F: 119° bis 120°. Schwer löslich in Chloroform. — Entwickelt bei 150° Kohlendioxyd.

**Mononitril,  $\alpha$ -Cyan-behensäure**  $C_{23}H_{42}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_{19} \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-behensäure beim Kochen mit Kaliumcyanid in alkoholischer Lösung (FILETI, G. 27 II, 301). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 87—89°. Zersetzt sich bei 180°.

**22. 11.12-Dimethylsäure-dokosan, Dokosan- $\lambda,\mu$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Di-n-decyl-bernsteinsäure**  $C_{24}H_{46}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$ . B. Das Gemisch der Ester beider diastereoisomerer Formen entsteht aus  $\alpha$ -Brom-laurinsäureester  $CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  durch Erhitzen mit fein verteiltem Silber (AUWERS, BETTERIDGE, A. 298, 179). Man verseift die Esterfraktion vom  $Kp_{12,5}$ : 200° bis 265° durch mäßig verdünnte Schwefelsäure; die Säuren werden durch Ligroin getrennt.

a) **Niedrigschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Di-n-decyl-bernsteinsäure**  $C_{24}H_{46}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$ . Feine Prismen (aus Ligroin). F: 74°. Sehr leicht löslich in heißem Ligroin und den anderen organischen Mitteln, fast unlöslich in Wasser.

b) **Hochschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Di-n-decyl-bernsteinsäure**  $C_{24}H_{46}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_9 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_9 \cdot CH_3$ . Weiße Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 134°. Leicht löslich in kaltem Benzol, schwer in heißem Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

**23. Dicarbonsäure**  $C_{25}H_{48}O_4$  von unbekannter Struktur. B. Beim Erhitzen von 1 Tl. des Alkohols  $C_{25}H_{52}O$  aus Carnaubawachs (Bd. I, S. 499) mit  $2\frac{1}{3}$  Tln. Natronkalk auf 250° bis 260° (STÜCKE, A. 223, 300). — Krystallinische Flocken (aus Petroläther + Äther). F: 102,5°. Löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Ligroin. —  $PbC_{25}H_{48}O_4$  (bei 105°). Zersetzt sich bei 125°. Unlöslich in siedendem Äther, Alkohol, Benzol, kaum löslich in siedendem Toluol, leicht in siedendem Eisessig.

**24. Dicarbonsäure**  $C_{27}H_{52}O_4 = C_{24}H_{49} \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Bei anhaltendem Kochen von  $\alpha$ -Cyan-cerotinsäure (s. u.) mit alkoholischem Kali (MARIE, A. ch. [7] 7, 241). — F: 112—114°. Zerfällt in der Hitze in Cerotinsäure und Kohlendioxyd. —  $BaC_{27}H_{52}O_4$ .

**Mononitril,  $\alpha$ -Cyan-cerotinsäure**  $C_{27}H_{50}O_2N = C_{24}H_{49} \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Brom-cerotinsäureester mit Kaliumcyanid und Alkohol (MARIE, A. ch. [7] 7, 237). — Krystalle (aus Äther). F: 88°. — Zerfällt beim Erhitzen auf 170—225° in Cerotinsäurenitril und Kohlendioxyd.

**25. 17.17-Dimethylsäure-tritriakontan, Tritriakontan- $\rho,\rho$ -dicarbonsäure, Dicetylmalonsäure**  $C_{35}H_{68}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$ . B. Der Diäthylester entsteht durch Kochen von Malonsäurediäthylester mit alkoholischem Natriumäthylat und Cetyljodid in den berechneten Mengen; man verseift durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge (GUTHRIE, A. 206, 362). — Undeutliche Krystallaggregate (aus Alkohol). F: 86—87°. Schwer löslich in Alkohol. —  $Ag_2C_{35}H_{68}O_4$ . Lichtbeständig.

**26. 17.20-Dimethylsäure-hexatriakontan, Hexatriakontan- $\rho,\nu$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dicetyl-adipinsäure**  $C_{38}H_{74}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$ . B. Entsteht in zwei Modifikationen beim Erhitzen von  $\alpha,\delta$ -Dicetyl-butan- $\alpha,\delta,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure auf 205° (LEAN, Soc. 65, 1016). Man trennt die Säuren durch Alkohol, der die niedrigschmelzende Säure leichter löst, die andere leichter verestert.

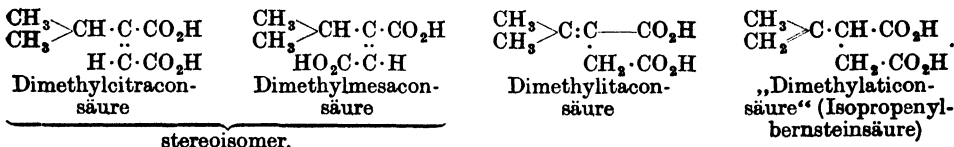
a) **Niedrigschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Dicetyl-adipinsäure**  $C_{38}H_{74}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$ . Amorph. F: 32—34° (LEAN, Soc. 65, 1018).

b) **Hochschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Dicetyl-adipinsäure**  $C_{38}H_{74}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$ . F: 42–43°. Löslich in Alkohol, Äther und Methylalkohol (LEAN, Soc. 65, 1017).

**Diäthylester**  $C_{42}H_{82}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_{11} \cdot CH_3$ . F: 41–43° (LEAN, Soc. 65, 1017).

## 2. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ .

Unter den ungesättigten Säuren, welche die beiden Carboxyle in der 1.4-Stellung enthalten, lassen sich vier Gruppen — Citraconsäuren, Mesaconsäuren, Itaconsäuren und Aticonsäuren — unterscheiden, deren Konstitutions-Unterschiede aus nachstehenden Formeln der Vertreter von der Zusammensetzung  $C_7H_{10}O_4$  und dem gleichen Kohlenstoffskelett erhellt:



Systematische Untersuchungen über das Verhalten (wechselseitige Umlagerungen usw.) dieser Säuren: FITTIG, A. 304, 117; 305, 1; 330, 292; 331, 88. Die inneren Anhydride und Imide der Dicarbonsäuren  $C_nH_{2n-4}O_4$  findet man — entsprechend Leitsätzen, § 3 (Bd. I, S. 2) — als heterocyclische Verbindungen in Abteilung III, Syst. No. 2476 und 3202 behandelt.

### 1. Dicarbonsäuren $C_4H_4O_4$ .

1. **Butendisäuren, Äthylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäuren**  $C_4H_4O_4 = HO_2C \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

a) **trans-Form, Fumarsäure** (Paramaleinsäure, Boletsäure, Glauciumsäure, Flechtensäure)  $C_4H_4O_4 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C \cdot H \\ | \\ H \cdot C \cdot CO_2H \end{array}$  (vgl. VAN T'HOFF, HERRMANN, Die Lagerung der Atome im Raume [Braunschweig 1877], S. 21).

#### Vorkommen.

Fumarsäure findet sich in Pilzen (vgl. dazu CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, Bd. II [Jena 1905], S. 435), unter anderem in Boletus ignarius (DESSAIGNES, A. 89, 120), in Boletus scaber (H. EULER, A. EULER, C. 1906 I, 1107), in Agaricus muscarius (ZELLNER, M. 26, 744), in Agaricus piperatus (BOLLEY, A. 86, 44). In Cetraria islandica (PFAFF, Berzelius' Jahresber. 7, 216; SIMON, Ar. 240, 551). In Glaucium luteum (PROBST, A. 31, 248). Im Kraut von Cordylis bulbosa (WICKE, A. 87, 225). In Fumaria officinalis (WINCKLER, A. 4, 230). In Scutellaria altissima L. (GOLDSCHMIEDT, M. 22, 698).

#### Bildung und Darstellung.

Beim Erhitzen von Brombernsteinsäure über ihren Schmelzpunkt (KEKULÉ, A. 130, 22; VOLHARD, A. 242, 158). Beim Kochen von Brombernsteinsäure mit Wasser (FITTIG, DORN, A. 188, 90; VOLHARD, A. 268, 256; W. J. MÜLLER, SUCKERT, B. 37, 2598); Geschwindigkeit dieser Reaktion: W. MÜLLER, Ph. Ch. 41, 483; LOSSEN, MENDTHAL, A. 348, 261. Durch Einw. von Pyridin, Chinolin und Chinaldin in alkoholischer Lösung, von Pyridin auch in wäbr. Lösung, auf Brombernsteinsäure (DUBREUIL, C. r. 137, 1064; Bl. [3] 31, 908). Beim Kochen von (rohem) Brombernsteinsäuredibromid mit Wasser (VOLHARD, A. 242, 158; EMBERY, B. 23, 3757). Beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung von Jodbernsteinsäure (BRUNNER, CHUARD, B. 30, 201). Aus  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure, Kaliumjodid und Kupfer bei 150° (SWARTS, Z. 1868, 259). Aus  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure und Kaliumhydrosulfid (ROSENHEIM, STADLER, B. 38, 2687). Beim Behandeln von Iso- $\alpha,\alpha'$ -dibrom-bernsteinsäure in Wasser mit Zinkspänen (MICHAEL, J. pr. [2] 52, 320). Aus Iso- $\alpha,\alpha'$ -dibrom-bernsteinsäure, Kaliumjodid und Kupfer bei 150° (SWARTS, Z. 1868, 259). — Beim Erhitzen von Äpfelsäure auf 150° (LASSAIGNE, A. ch. [2] 11, 93; PELOUZE, A. 11, 265; WISLICENUS, A. 246, 91; MICHAEL, J. pr. [2] 46, 231). Bei der Destillation der Crassulaceen-Äpfelsäure im Vakuum, in geringer Menge (ABBESON, B. 31, 1440). Beim Erhitzen von Äpfelsäure mit etwas Wasser im

geschlossenen Rohr auf 180° in fast quantitativer Ausbeute (JUNGFLEISCH, *Bl.* [2] 30, 147). Beim Kochen von Äpfelsäure mit Salzsäure (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463). Beim Erwärmen von Äpfelsäure mit großen Mengen rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (KEKULÉ, *A.* 180, 21). Beim Kochen von Äpfelsäure mit Natronlauge (FICHTER, DREYFUS, *B.* 33, 1453). Beim Behandeln von äpfelsaurem Calcium mit Phosphorpentachlorid und Zerlegen des entstandenen Chlorids mit Wasser (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 24). Bei der Einw. des *Bacillus fluorescens liquefaciens* auf Äpfelsäure (EMMERLING, REISER, *B.* 35, 702). — Beim Schmelzen von Sulfobernsteinsäure mit Kaliumhydroxyd (MESSEL, *A.* 157, 20, 22). — Beim Behandeln von Asparagin oder Asparaginsäure mit Methyljodid und alkoholischer Kalilauge (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 11, 258; 13, 352).

Fumarsäure entsteht aus Maleinsäure nach verschiedenen Prozessen. Durch Einw. des Sonnenlichtes auf feste oder in Wasser gelöste Maleinsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 36, 4267). Bei der Einw. des Sonnenlichtes auf Maleinsäure in wäbr. Lösung in Gegenwart von Brom (WISLICIENUS, *B.* 29 Ref., 1080). Aus Maleinsäure in wäbr. Lösung durch Platinschwarz (LOWE, ASO, *C.* 1906 II, 492). Aus Maleinsäure in wäbr. oder ätherischer Lösung durch salpetrige Säure (J. SCHMIDT, *B.* 33, 3242). Beim Erhitzen von Maleinsäure um einige Grade über ihren Schmelzpunkt (PELOUZE, *A.* 11, 266). Bei 1—2-stündigem Erhitzen von Maleinsäure im geschlossenen Rohr auf 200° (TANATAR, *A.* 273, 33; *B.* 23 Ref., 433). Beim Erhitzen von Maleinsäure im geschlossenen Rohr auf 130—140°, neben Äpfelsäure (SKRAUP, *M.* 12, 117; 14, 502; TANATAR, *B.* 27, 1367). Beim Erhitzen von Maleinsäure in wäbr. Lösung auf 200—220° im geschlossenen Rohr (TANATAR, *A.* 273, 33; *B.* 23 Ref., 433). Beim Erhitzen von Maleinsäure in Wasser auf etwa 130° im geschlossenen Rohr, neben Äpfelsäure (SSEMENOW, *Bl.* [2] 46, 816; SKRAUP, *M.* 12, 111; 14, 501; TANATAR, *B.* 27, 1367). Beim Erhitzen von Maleinsäure in Benzol im geschlossenen Rohr auf 190—205°, neben Äpfelsäure (TANATAR, *A.* 273, 35; *B.* 27, 1366; SKRAUP, *M.* 14, 503). Aus Maleinsäure mittels Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur, neben Chlorbernsteinsäure (SKRAUP, *M.* 12, 120). Bei der Einw. von konz. Salzsäure auf Maleinsäure bei etwa 10° (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 175). Beim Erwärmen von Maleinsäure mit Salzsäure (KEKULÉ, STRECKER, *A.* 223, 186). Bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid bei 0°, neben Brombernsteinsäure (FITTIG, *A.* 188, 91). Beim Kochen von Maleinsäure mit Bromwasserstoffsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 135). Aus Maleinsäure mittels Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur, neben Bernsteinsäure (SKRAUP, *M.* 12, 123). Beim Kochen von Maleinsäure mit Jodwasserstoffsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 134). Über den verzögernden Einfluß von Schwefelsäure auf die Bildung von Fumarsäure aus Maleinsäure in wäbr. Lösung s. SKRAUP, *M.* 12, 124, 127. Fumarsäure entsteht reichlich, wenn man eine wäbr. Lösung von Maleinsäure gleichzeitig mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure sättigt und erwärmt (SKRAUP, *M.* 12, 139). Beim Kochen von Maleinsäure mit verdünnter Salpetersäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 93). Über den Einfluß organischer Säuren auf die Bildung von Fumarsäure aus Maleinsäure in wäbr. Lösung s. SKRAUP, *M.* 12, 130. Fumarsäure entsteht auch beim Erhitzen von Maleinsäure mit konz. Rhodankaliumlösung (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 323). Bei der Zerlegung von Schwermetallsalzen der Maleinsäure, z. B. der Salze des Kupfers, des Bleis, des Silbers usw. in Gegenwart von Wasser durch Schwefelwasserstoff (SKRAUP, *M.* 12, 133).

Fumarsäure wird auch erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung von festem Acetylen-dijodid mit Kaliumcyanid kocht und das erhaltene Dinitril durch Kalilauge verseift (KAISER, *Am.* 12, 101). — Fumarsäure entsteht neben Äpfelsäure, wenn man  $\alpha,\beta$ -Dichlor-propionsäureäthylester in wäbr.-alkoholischer Lösung mit Kaliumcyanid behandelt und das Reaktionsprodukt mit Kalilauge kocht (WERIGO, TANATAR, *A.* 174, 368). Beim Kochen von malonsaurem Silber mit wenig Wasser und Dichloressigsäure (KOMNENOS, *A.* 218, 169) oder Dibromessigsäure (TANATAR, *A.* 273, 50). Durch Erwärmen von wasserfreier Glyoxylsäure, Malonsäure und Pyridin (DOEBNER, *B.* 34, 54). — Beim Kochen von 2-Chlor-2-methylsäure-butan-disäure-(1,4)-triäthylester ( $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CCl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ) mit Salzsäure (BISCHOFF, *A.* 214, 46). Beim Verseifen von Äthylentetracarbonsäureester mit Salzsäure, neben Äpfelsäure (W. TRAUBE, *B.* 40, 4955). Bei langsamem Erhitzen von Äthylentetracarbonsäure (BISCHOFF, *B.* 29, 1292). — Entsteht neben anderen Produkten beim Erwärmen von 4,4-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion(3,5) mit verdünnter Salpetersäure (WOLFF, RÜDEL, *A.* 294, 198). Beim Eindampfen einer mit 2 Mol.-Gew. Brom versetzten wäbr. Lösung von Brenzschleimsäure auf dem Wasserbade (LIMPRICHT, *A.* 165, 289). — Bei der Einw. von Königswasser auf Proteinstoffe (MÜHLHAUSEN, *A.* 101, 176). Wird aus den chlorhaltigen Produkten, welche bei der Einw. von Natriumnitrit auf die salzsaure Zersetzungsflüssigkeit von Eiereiweiß entstehen, durch Behandlung mit alkoholischem Alkali erhalten (wahrscheinlich aus Asparaginsäure über Chlorbernsteinsäure) (DUROCHER, *B. Ph.* P. 1, 339).

**Darst.** Man erhitzt Äpfelsäure in Portionen von  $\frac{1}{2}$  kg 40 Stunden lang im offenen Gefäß auf 140—150°, löst die erstarrte Masse in heißem Wasser, läßt erkalten und filtriert die

Fumarsäure ab; man dampft das Filtrat ein und behandelt den Rückstand nochmals in gleicher Weise (BAEYER, *B.* 18, 676).

#### Physikalische Eigenschaften.

Kleine Prismen, Nadeln oder breite Blätter. D: 1,625 (TANATAR, TSCHELEBJEW, *Ж.* 22, 549). Verflüchtigt sich beim Erhitzen im offenen Gefäß bei 200° unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen (WISLICIENUS, *A.* 246, 93). [Spaltet sich von 230° an unter teilweiser Verkohlung in Wasser und Maleinsäureanhydrid (Wi., *A.* 246, 93).] Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 286–287° (MICHAEL, *B.* 28, 1631). Sublimiert unter einem Druck von 1,7 mm bei 165° (KRAFFT, DIJES, *B.* 28, 2588). Löslich bei 16,5° in 148,7 Tln. Wasser (CARIUS, *A.* 142, 153). Lösungswärme: GAL, WERNER, *Bl.* [2] 47, 159. Löst sich bei 17° in 21 Tln. Alkohol von 76° Richter (PROBST, *A.* 31, 249). Schwer löslich in den meisten indifferenten Lösungsmitteln (BAKUNIN, *G.* 30 II, 360). Kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 61, 287. — Absorptionsvermögen für ultraviolettes Licht: MAGINI, *R. A. L.* [5] 12 II, 300, 359; *C.* 1904 II, 935. — Molekulare Verbrennungswärme für konstanten Druck: 320,1 (STOHMANN, *J. pr.* [2] 40, 216), 319,278 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 186). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  bei 0°:  $8,0 \times 10^{-4}$  (KORTRIGHT, *Am.* 18, 370), bei 25°:  $9,3 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 380). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe  $k_2$ :  $1,8 \times 10^{-5}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 241); bei 25°:  $2,9 \times 10^{-5}$  (durch Leitfähigkeit bestimmt) (WEGSCHEIDER, *M.* 23, 635),  $2,2 \times 10^{-5}$  (durch Verteilung bestimmt),  $3,2 \times 10^{-5}$  (durch Leitfähigkeit bestimmt) (CHANDLER, *Am. Soc.* 30, 713). Elektrocipillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] 8, 331. — Fumarsäure bindet 2 Moleküle Ammoniak (KORCZYŃSKI, *C.* 1909 II, 805). Über das Salzbildungsvermögen vgl. auch THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* 63, 725. Grad der Farbveränderung von Methylorange als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* 57, 162. Neutralisationswärme: GAL, WERNER, *Bl.* [2] 47, 159.

#### Chemisches Verhalten.

Fumarsäure geht in alkoholischer Lösung bei längerer Einw. von ultravioletten Strahlen der Uviol-Quecksilberlampe zum Teil in Maleinsäure über (STOERMER, *B.* 42, 4870). — Fumarsäure bildet kein inneres Anhydrid. Wird sie im offenen Gefäß erhitzt, so spaltet sie sich von 230° an unter teilweiser Verkohlung in Wasser und Maleinsäureanhydrid (WISLICIENUS, *A.* 246, 93). Beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid geht sie glatt in Maleinsäureanhydrid über (VOLHARD, *A.* 268, 256; TANATAR, *A.* 273, 31). Dieses entsteht auch beim Digerieren von Fumarsäure mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid (VOLHARD, *A.* 268, 255). In siedendem Äther wird Fumarsäure durch Phosphorsäureanhydrid nicht verändert (BAKUNIN, *G.* 30 II, 360). — Bei der Elektrolyse einer konz. wäbr. Lösung von fumarsaurem Natrium entstehen an der Anode Acetylen (und  $\text{CO}_2$ ), an der Kathode bernsteinsaures Natrium (KEKULÉ, *A.* 131, 85). Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 687. — Fumarsäure zerfällt beim Erhitzen auf hohe Temperatur an der Luft unter Bildung von Wasser, Kohlendioxyd und einer sehr geringen Menge Kohlenoxyd (OECHSNER DE CONINCK, *C.* 1903 II, 712). Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* 136, 817). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Traubensäure (TANATAR, *B.* 12, 2293; KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* 13, 2150; ANSCHÜTZ, *A.* 226, 193). — Geht beim Behandeln in wäbr. Lösung mit Natriumamalgam oder beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure über (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 133). Dieselbe Säure entsteht, wenn man eine Lösung von Fumarsäure in überschüssiger Kalilauge gelinde mit Zink erwärmt (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 110). Bei der Einw. von Zink auf eine wäbr. Lösung von Fumarsäure bildet sich fumarsaures Zink (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 110). Fumarsäure liefert in Alkohol mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz Bernsteinsäure (VAVON, *C. r.* 149, 999). Reduktion zu Bernsteinsäure durch Wasserstoffgas in Gegenwart von kolloidalem Palladium: PAAL, GERUM, *B.* 41, 2275. — Fumarsäure liefert beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150–170° dl-Äpfelsäure (JUNGLEISCH, *Bl.* [2] 30, 147; SKRAUP, *M.* 12, 116). Dieselbe Säure (vgl. VAN T'HOFF, *B.* 18, 2171) entsteht beim Erwärmen von Fumarsäure mit wäbr. Natronlauge im siedenden Wasserbade (LOYDL, *A.* 192, 81). — Beim Erhitzen von Fumarsäure mit Brom in Gegenwart von Wasser auf 100° entsteht die hochschmelzende  $\alpha,\alpha'$ -Dibrombernsteinsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 131). Dieselbe Säure wird erhalten, wenn man Fumarsäure der Einw. von Brom und etwas Wasser bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlicht aussetzt (KIECHHOFF, *A.* 280, 209). Beim Erhitzen von Fumarsäure mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Chlorbernsteinsäure (ANSCHÜTZ, BENNETT, *B.* 15, 642); analog entsteht mit rauchender (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure Brombernsteinsäure (FITTIG, *A.* 168, 89). Läßt man auf das neutrale fumarsaure Natrium in wäbr. Lösung Chlorwasser einwirken, so erhält man Chloräpfelsäure (LOSSEN, *A.* 348, 273);

mit Brom entsteht in entsprechender Weise Bromäpfelsäure (L., A. 348, 285). — Fumarsäure liefert beim Kochen mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium sulfobernsteinsaures Kalium (CREDNER, Z. 1870, 77; MESSEL, A. 157, 23). Liefert mit wäbr. Ammoniak bei 120–130° ein Säuregemisch, das bei der Veresterung Asparaginsäurediäthylester und Iminodibernsteinsäuretetraäthylester gibt (STADNIKOW, C. 1909 II, 1988).

Fumarsäure wird von Acetylchlorid beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° nicht verändert (PERKIN, B. 14, 2546); bei 140° entstehen Maleinsäureanhydrid und geringe Mengen Chlorbernsteinsäureanhydrid (PERKIN, B. 15, 1073). Beim Erhitzen von Fumarsäure mit Acetylchlorid und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Maleinsäureanhydrid (PERKIN, B. 14, 2546; ANSCHÜTZ, B. 14, 2792) neben Chlorbernsteinsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, BENNETT, B. 15, 641; A. 254, 158; PERKIN, B. 15, 1073). Aus fumarsaurem Silber und Acetylchlorid in siedendem Äther entstehen Fumarsäure und Essigsäureanhydrid (LIAPIN, JK. 13, 240). Beim Kochen von Fumarsäure mit Fumarsäurechlorid erhält man Maleinsäureanhydrid (PERKIN, Soc. 53, 706). Auch bei der Umsetzung von Fumarsäurechlorid mit fumarsaurem Silber entsteht Maleinsäureanhydrid (PERKIN, B. 14, 2545). — Fumarsäure reagiert mit p-Toluolsulfinsäure unter Bildung von  $\beta$ -p-Tolylsulfon-propionsäure (KOLLER, REIMER, Am. 31, 175). — Fumarsäure gibt mit Anilin in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur saures fumarsaures Anilin (TINGLE, BATES, Am. Soc. 31, 1238). Beim Erhitzen mit Anilin auf 160–170° entsteht Anilinobernsteinsäureanil (Syst. No. 3427) (T., B., Am. Soc. 31, 1238). Bei der Umsetzung einer wäbr. Fumarsäurelösung mit Anilin erhält man eine wäbr. Lösung von saurem bzw. neutralem fumarsaurem Anilin (MICHAEL, B. 19, 1373; Am. 9, 184). Kocht man die wäbr. Lösung des Salzes am Rückflußkühler, so tritt keine Veränderung ein; beim Einengen ihrer wäbr. Lösung spalten sich beide Salze unter Bildung von Fumarsäure (MICHAEL, Am. 9, 184). Fumarsäure liefert beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf etwa 125° 1-Phenyl-pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3) (DUDEN, B. 26, 117, 119). Beim Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf etwa 140° entsteht das 1-Phenyl-pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3)-phenylhydrazid (DUDEN, B. 26, 121; FICHTER, J. pr. [2] 74, 309).

#### Physiologisches Verhalten.

Fumarsäure wird in Form des sauren oder neutralen Ammoniumsalzes durch Penicillium glaucum assimiliert (BUCHNER, B. 25, 1161). Über das physiologische Verhalten von Fumarsäure im Vergleich zur Maleinsäure vgl.: FODERA, C. 1896 I, 211; ISHIZUKA, C. 1897 I, 934.

#### Verwendung.

Anwendung zur quantitativen Fällung von Thorium: METZGER, Am. Soc. 24, 904.

#### Additionelle Verbindungen und Salze der Fumarsäure.

Verbindung mit Schwefelsäure  $C_4H_4O_4 + 2H_2SO_4$ . Täfelchen (HODGEWERFF, VAN DORP, R. 18, 212).

$NH_4C_4H_4O_4$  (RIECKHER, A. 49, 52). Krystallisiert nach PASTEUR (A. ch. [3] 31, 91; J. 1850, 372; vgl. DELEFFS, J. 1850, 372) monoklin, nach REPOSSI (R. A. L. [5] 13 II, 471) triklin (vgl. dazu GROTH, Ch. Kr. 3, 282). Verhalten beim Erhitzen: DESSAIGNES, J. 1850, 375; PASTEUR, A. 82, 324. — Hydroxylaminsalz  $(NH_3O)_2 + C_4H_4O_4$ . Monokline (SEIDENBENKO, B. 29, 1478) Nadeln. F: 138–139° (POSNER, B. 36, 4317). Löslich in 18 Tln. Wasser bei 15°; schwer löslich in Alkohol (TANATAR, B. 29, 1478). Beim Eindampfen der wäbr. Lösung entsteht neben anderen Produkten dl-Asparaginsäure (T.). — Hydrazinsalz  $N_2H_4 + C_4H_4O_4 + 3H_2O$ . Nadeln (aus verdünntem Alkohol und Äther). F: 157°. Leicht löslich in Wasser. Liefert mit Benzaldehyd Benzalazin. Wird beim Kochen mit Aceton nicht verändert (CURTIUS, FÖRSTERLING, J. pr. [2] 51, 398). —  $Na_2C_4H_4O_4$ . Wird durch Fällern aus wäbr. Lösung durch Alkohol als krystallinisch körniges Pulver mit 1 Mol. Wasser erhalten; krystallisiert beim Einengen der wäbr. Lösung in Nadeln und Säulen mit 3 Mol. Wasser (RIECKHER, A. 49, 50). Brechungsvermögen der wäbr. Lösung: KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 342. —  $K_2C_4H_4O_4$  (RIECKHER, A. 49, 49). Triklone (REPOSSI, R. A. L. [5] 13 II, 468) Krystalle. —  $K_2C_4H_4O_4 + 2H_2O$ . Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in verdünntem Alkohol (RIE., A. 49, 48). —  $CuC_4H_4O_4 + 3H_2O$ . Blaugrünes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (RIE., A. 49, 44). Das über Schwefelsäure getrocknete Salz besitzt nach CARIUS (A. 142, 157) die Zusammensetzung  $CuC_4H_4O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . — Silbersalz. Vgl. KEKULÉ, STRECKER, A. 223, 187. —  $MgC_4H_4O_4 + 4H_2O$ . Weißes Pulver. Verliert bei 100° 2 Mol. Wasser (RIECKHER, A. 49, 40). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, Ph. Ch. 1, 538. —  $CaC_4H_4O_4 + 3H_2O$ . Krystalle (RIECKHER, A. 49, 40). Das über Schwefelsäure getrocknete Salz besitzt die Zusammensetzung  $CaC_4H_4O_4$ .

+  $1\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O (CABIUS, A. 142, 155; vgl. KEKULÉ, STRECKER, A. 223, 187). —  $\text{SrC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver (RIECKHER, A. 49, 38). —  $\text{BaC}_4\text{H}_2\text{O}_4$ . Krystallinisch-körnig. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (RIECKHER, A. 49, 37). Scheidet sich aus Wasser in prismatischen Krystallen mit 3 Mol. Wasser aus. Das wasserhaltige Salz verliert beim Liegen an der Luft sowie beim Kochen mit Wasser das Krystallwasser unter Übergang in das wasserfreie Salz, aus welchem sich das wasserhaltige direkt nicht wiederherstellen läßt. —  $\text{ZnC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Luftbeständige Krystalle (RIECKHER, A. 49, 42). —  $\text{ZnC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Verwitternde Krystalle (RI., A. 49, 42). — Mercuriosalz  $\text{Hg}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ . Krystallinisch (RIECKHER, A. 49, 53). — Mercurisalz  $\text{HgC}_4\text{H}_2\text{O}_4$ . Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren. Wird von Alkalien zersetzt (BILMANN, B. 35, 2577). — Saures Cersalz.  $\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3 + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Citronengelbes Krystallpulver. 0,243 g wasserfreies Salz lösen sich in 1 Liter Wasser bei 18,5° (RIMBACH, KILIAN, A. 368, 119). — Neutrales Cersalz.  $\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Weißer Niederschlag. 0,117 g wasserfreies Salz lösen sich in 1 Liter Wasser von 20° (RIMBACH, KILIAN, A. 368, 120). —  $\text{PbC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (RIECKHER, A. 49, 35). Schwer löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol. — ( $\text{PbC}_4\text{H}_2\text{O}_4$ )<sub>2</sub> +  $\text{PbO}$  (RIECKHER, A. 49, 37). —  $\text{PbC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$  (OTTO, A. 127, 178). —  $\text{PbC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}$  (RIECKHER, A. 49, 36). —  $\text{MnC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Gelblich weißes Pulver (RIECKHER, A. 49, 46). —  $\text{OFe}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$ . Zimtbrauner unlöslicher Niederschlag (RIECKHER, A. 49, 55). —  $\text{CoC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Rosenrotes Pulver (RIECKHER, A. 49, 47). —  $\text{NiC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Hellgrünes Pulver (RIECKHER, A. 49, 48).

#### Funktionelle Derivate der Fumarsäure.

**Monomethylester**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch teilweise Verseifung des Fumarsäuredimethylester mittels methylalkoholischer Kalilauge (SUDBOROUGH, ROBERTS, Soc. 87, 1843). — Krystalle (aus Benzol). F: 143°. Esterifizierungsgeschwindigkeit: S., R.

**Dimethylester**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Fumarsäure und Methylalkohol mittels Chlorwasserstoffs (OSSIFOW, Jk. 11, 288). Aus fumarsaurem Silber und Methyljodid (ANSCHÜTZ, B. 12, 2282). Aus Fumarsäurediäthylester durch methylalkoholisches Natriummethylat (PURDIE, Soc. 47, 858; 51, 627). Aus Maleinsäure und Methylalkohol mittels Chlorwasserstoffs (Os., Jk. 11, 288). Beim Kochen von Maleinsäuredimethylester mit etwas Jod (AN., B. 12, 2283). Aus einer kalten methylalkoholischen Lösung der Buten-(2)-oxim-(4)-säure-(1)  $\text{HO} \cdot \text{N} : \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  mittels Chlorwasserstoffs (FECET, B. 38, 1273). Beim Kochen von Diazobernsteinsäuredimethylester mit Wasser (CURTIUS, KOCH, J. pr. [2] 38, 477). Aus Diazoessigsäuremethylester mit Kupferbronze in siedendem Ligroin (LOOSE, J. pr. [2] 79, 508). Entsteht in kleiner Menge durch Erhitzen von Diazoessigsäuremethylester mit Benzol (BUCHNER, v. D. HEYDE, B. 34, 346). Bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des Äthan- $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -tetracarbonsäure-dimethylesters (WALKER, APPLEFARD, Soc. 67, 772). — Triklone (BODEWIG, J. 1881, 717) Krystalle. F: 102° (AN., B. 12, 2282). Sublimiert leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur (AN.). Kp: 192° (korr.) (AN.). Leicht löslich in kaltem Chloroform, schwer in Alkohol, Methylalkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff (AN.). — Wird in wäßr. Suspension von Ozon zu Glyoxylsäuremethylester oxydiert (HARRIES, B. 36, 1936). Gibt mit Brom den bei 61–62° schmelzenden Dimethylester der (hochschmelzenden) Dibrombernsteinsäure (AN., B. 12, 2282). Liefert beim Verseifen mit Bariumhydratlösung fumarsaures Barium (AN., B. 12, 2282). Gibt mit Methylalkohol und Natriummethylat bei gewöhnlicher Temperatur Methoxybernsteinsäuredimethylester (PURDIE, MARSHALL, Soc. 59, 469). Beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Natriummethylat in Methylalkohol auf dem Wasserbade entsteht eine Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_7$  (?) (PU., MA., Soc. 59, 472). Gibt mit Cyanessigsäureäthylester, in Gegenwart von Diäthylamin ein gelbes Öl von der Zusammensetzung  $\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Kp<sub>16</sub>: 190° bis 210°) (KNOEVENAGEL, MOTTEK, B. 37, 4464). Reagiert mit Diazomethan unter Bildung von Pyrazolindicarbonsäuredimethylester (v. PECHMANN, B. 27, 1890).

**Monoäthylester, Fumaräthylestersäure**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Erhitzen von 1 Tl. Fumarsäure mit 1,5 Tln. absolutem Alkohol auf 120° (LAUBENHEIMER, A. 164, 294). Durch kurzes Erwärmen von Fumarsäure mit 1/2%iger alkoholischer Salzsäure (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, B. 30, 2651). Man versetzt die Lösung von 50 g Fumarsäurediäthylester in 160 ccm absolutem Alkohol mit der Lösung von 17,5 g KOH in 500 ccm absolutem Alkohol unter Schütteln, filtriert, verdunstet das Filtrat, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt mit Äther aus; die wäßr. Lösung wird dann mit Salzsäure übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt (SHIELDS, Soc. 59, 738). — Tafeln. F: 66° (AN., D.), 70° (SH.). Kp<sub>16</sub>: 147° (AN., D.). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (SH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $4,73 \times 10^{-4}$  (WALKER, Soc. 61, 714). —  $\text{KC}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Schuppen. Leicht löslich in Alkohol (SH.). —  $\text{AgC}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Krystallinischer Niederschlag. Löslich in 436 Tln. Wasser von 8,9°, in 331 Tln. von 12,1° (L.).

**Diäthylester**  $C_8H_{12}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Neben dem Monoäthylester beim Erhitzen von Fumarsäure mit absolutem Alkohol auf  $120^\circ$  (LAUBENHEIMER, A. 164, 294). Aus Fumarsäure, absolutem Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (PURDIE, Soc. 39, 346), neben Fumarsäuremonoäthylester (P., Soc. 47, 856). Aus fumarsaurem Silber und Äthyljodid (ANSCHÜTZ, B. 11, 1645; 12, 2282). Aus Fumarsäuredichlorid und Alkohol (PERKIN, DUFFA, A. 112, 27). Aus maleinsaurem Silber und jodhaltigem Äthyljodid (AN., B. 12, 2282). Beim Erwärmen von Maleinsäurediäthylester mit Jod (AN., B. 11, 1645; 12, 2283). Aus Brombernsteinsäurediäthylester durch überschüssiges Pyridin, Chinolin oder Chinaldin (DUBREUIL, C. r. 139, 870). Bei der Einw. von fein vertheiltem Silber auf Dibrombernsteinsäurediäthylester in siedendem Äther oder Petroläther (GORODETZKY, HELL, B. 21, 1801). Aus  $\alpha, \alpha'$ -Dibrombernsteinsäurediäthylester oder aus Iso- $\alpha, \alpha'$ -dibrombernsteinsäurediäthylester (in feuchtem Äther) durch Behandlung mit Zinkspänen (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 43, 591). Neben dem Monoäthylester beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende absolut-alkoholische Lösung von Äpfelsäure (LAUBENHEIMER, A. 164, 295). Aus Äpfelsäurediäthylester durch Phosphorpentachlorid (HENRY, A. 156, 177). Beim Kochen von Diazobernsteinsäurediäthylester mit Wasser (CURTIUS, KOCH, J. pr. [2] 38, 477). — Flüssig. Kp:  $218-218,5^\circ$  (korr.) (AN., B. 12, 2282),  $218,5^\circ$  (PERKIN, Soc. 53, 710);  $Kp_{745,7}^\circ$ :  $218^\circ$  (korr.) (L., A. 164, 299);  $Kp_{14}^\circ$ :  $98-99^\circ$  (PATTERSON, HENDERSON, FAIRLIE, Soc. 91, 1839).  $D_{20}^{25}$ : 1,0693 (GLADSTONE, Soc. 59, 293);  $D_{20}^{25}$ : 1,0626;  $D_{20}^{25}$ : 1,0578;  $D_{20}^{25}$ : 1,0535;  $D_{20}^{25}$ : 1,0496 (PERKIN, Soc. 53, 575);  $D_{20}^{25}$ : 1,0524 (KNOPS, A. 248, 190);  $D_{20}^{25}$ : 1,0522 (AN., B. 12, 2282);  $D_{20}^{25}$ : 1,05189 (PAT., H., F., Soc. 91, 1839).  $n_D^{20}$ : 1,4471 (GL., Soc. 59, 293);  $n_D^{20}$ : 1,437625,  $n_D^{20}$ : 1,441026,  $n_D^{20}$ : 1,455968 (KNOPS, A. 248, 190). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 661,25 Cal. (OSSIPOW, A. ch. [6] 20, 390). Magnetische Rotation: PERKIN, Soc. 53, 601. — Gibt mit unterchloriger Säure Dichlorbernsteinsäurediäthylester (HENRY, C. 1898 II, 663). Beim Erhitzen mit Schwefel auf  $210^\circ$  entsteht

die Verbindung  $S \begin{cases} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases}$  (MICHAEL, B. 28, 1634). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf  $105-110^\circ$  entstehen Asparaginsäurediäthylester und 3,6-Dioxo-piperazin-diessäure-(2,5)-diamid („Asparagimid“) (KÖRNER, MENOZZI, G. 17, 227; vgl. E. FISCHER, E. KOENIGS, B. 37, 4586). Mit alkoholischem Methylamin im geschlossenen Rohr bei  $105-110^\circ$  entstehen der Diäthylester und das Bis-methylamid der Methylaminobernsteinsäure (KÖRNER, MENOZZI, G. 19, 431). Mit Äthyljodid und Zink entsteht Äthylbernsteinsäurediäthylester (MICHAEL, B. 29, 1791). Liefert mit Methylalkohol und (kaliumhydroxyd-haltiger?) Pottasche Fumarsäuredimethylester (PURDIE, Soc. 51, 627). Bei der Einw. von Methylalkohol und Natriummethylat entsteht zuerst Fumarsäuredimethylester und dann Methoxybernsteinsäuredimethylester (PURDIE, Soc. 47, 857). Mit absolutem Äthylalkohol und Natriumäthylat wird der (als solcher nicht isolierte) Äthoxybernsteinsäurediäthylester erhalten, der bei der Verseifung mit Natronlauge die entsprechende Säure liefert (PURDIE, Soc. 39, 350; 47, 865). Mit Natriummalonensäurediäthylester entsteht Propan- $\alpha \beta \gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (AUWERS, KÖBNER, v. MEYENBURG, B. 24, 2889; STAUDINGER, A. 341, 100), der beim Kochen mit mäßig verdünnter Salzsäure (AU., K., v. M.) oder mit konz. Kalilauge (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 45, 56) unter Bildung von Tricarbaldehyd zerfällt.

**Bis- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester**  $C_8H_{10}O_4Cl_2 = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . *B.* Bei 3–4-stündigem Erwärmen von Fumarsäurechlorid mit  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol auf  $100^\circ$  (VORLÄNDER, A. 280, 201). — Blätter (aus verdünntem Alkohol). F:  $71^\circ$ . Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin. — Mit fumarsaurem Silber entsteht Fumarsäureäthylenester neben anderen Produkten.

**Di-n-propylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $D_{20}^{25}$ : 1,02127;  $n_D^{20}$ : 1,441260;  $n_D^{20}$ : 1,443545;  $n_D^{20}$ : 1,457685 (KNOPS, A. 248, 191).

**Di-isopropylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus fumarsaurem Silber und Isopropyljodid (OSSIPOW, ZK. 20, 256). — Flüssig. Kp:  $225-226^\circ$ .

**Di-isobutylester**  $C_{12}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus fumarsaurem Silber und Isobutyljodid (PURDIE, Soc. 39, 354). — Flüssig.  $Kp_{140}^\circ$ :  $170^\circ$ . — Mit Natriumisobutylat entsteht der (als solcher nicht isolierte) Isobutyloxy-bernsteinsäurediisobutylester, der bei der Verseifung mit Natronlauge die Isobutyloxy-bernsteinsäure gibt.

**Di-akt.-amylester** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{14}H_{24}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Fumarsäure, linksdrehendem Amylalkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (WALDEN, Ph. Ch. 20, 379). Durch 24-stündiges Kochen von Fumarsäure mit einem Überschuß an Amylalkohol ( $\alpha = -9^\circ$  im 200 mm-Rohr) (MINGUIN, C. r. 140, 946). —  $Kp_{10}^\circ$ :  $165^\circ$  (korr.) (W.);  $Kp_{20}^\circ$ :  $173^\circ$  (M.).  $D_{20}^{25}$ : 0,9696 (W., Ph. Ch. 20, 379, 576).  $n_D^{20}$ : 1,4495 (W., Ph. Ch. 20, 379, 576).  $\alpha$ :  $+15^\circ 40'$  im 200 mm-Rohr (M.);  $\alpha_D^{25}$ :

+11,5° im 200 mm-Rohr;  $[\alpha]_D^{20}$ : +5,93° (W., *Ph. Ch.* 20, 379, 576). Rotationsdispersion: W., *Ph. Ch.* 55, 20.

**Äthylenester** vom Schmelzpunkt 109–110° ( $C_6H_8O_4$ )<sub>n</sub>, vielleicht ( $C_6H_8O_4$ )<sub>2</sub>. B. Bei 3-tägigem Erhitzen von 33 g fumarsaurem Silber mit 32 g Äthylenbromid auf 100° (VORLÄNDER, A. 280, 188). Man extrahiert mit Chloroform. — Mikroskopische Krystalle (aus 1 Tl. Alkohol + 1 Tl. Chloroform). F: 109–110°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Polymerisiert sich bei 5-stündigem Erhitzen auf 155°. Zerfällt beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure in Äthylenbromid und Fumarsäure.

**Äthylenester** vom Schmelzpunkt 90–92° ( $C_6H_8O_4$ )<sub>x</sub>. B. Bei 2-stündigem Erhitzen von 1 Tl. Maleinsäureäthylenester mit 20 Tln. Chloroform (oder Eisessig) und etwas Jod auf 170° (VORLÄNDER, A. 280, 194). — Krystalle. F: 90–92°. Ist leicht löslich in Aceton. Verhält sich sonst wie der Ester vom Schmelzpunkt 109–110° (s. o.).

**Fumarsäureperoxyd** ( $C_4H_2O_6$ )<sub>x</sub>, vgl. BÄYER, VILLIGER, B. 34, 762. B. Aus Fumarsäuredichlorid und Natriumsuperoxydhydrat in Eiswasser und etwas Wasserstoffsperoxyd oder in 10%iger Natriumacetatlösung unter Eiskühlung (VANINO, THIELE, B. 29, 1726). — Sehr unbeständiges Pulver. Verpufft bei 80°. Unlöslich in Alkohol usw. — Anilin oder alkoholisches Ammoniak bewirken heftige Explosion.

**Fumarsäuredichlorid, Fumarsäurechlorid**  $C_4H_2O_2Cl_2 = ClOC \cdot CH : CH \cdot COCl$ . B. Durch Einw. von Thionylchlorid auf Fumarsäure (H. MEYER, M. 22, 421; vgl. W. A. VAN DORP, G. C. A. VAN DORP, R. 25, 96 Anm. 1). Bei der Destillation von Fumarsäure mit Phosphor-pentachlorid (KÉKULÉ, A. Spl. 2, 86). Aus 48 g feingepulverter Fumarsäure und 184 g Phthalylchlorid bei 120–160° (W. A. v. D., G. C. A. v. D., R. 25, 96). Beim Destillieren von Maleinsäureanhydrid mit Phosphor-pentachlorid (PERKIN, B. 14, 2548; vgl. ANSCHÜTZ, WIEZT, B. 18, 1947). Beim Einleiten von Chlor in siedendes Succinylchlorid, neben anderen Produkten (KAUDER, J. pr. [2] 31, 24). Beim Erhitzen von äpfelsaurem Calcium mit Phosphor-pentachlorid (PERKIN, DUFFA, A. 112, 26). — Kp: 161–164° (Pr., Soc. 53, 575), 160° (KE., A. Spl. 2, 86). Kp<sub>14</sub>: 60° (AN., Wl., B. 18, 1947). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,4202; D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 1,4149; D<sub>25</sub><sup>20</sup>: 1,4095 (Pr., Soc. 53, 575). Magnetische Rotation: Pr., Soc. 53, 602. — Geht beim Erhitzen mit Fumarsäure auf 175° größtenteils in Maleinsäureanhydrid über (W. A. v. D., G. C. A. v. D.). Liefert mit fumarsaurem Silber Maleinsäureanhydrid (PERKIN, B. 14, 2545).

**Fumarsäuremonoamid, Fumaramidsäure**  $C_4H_5O_3N = HO_2C \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. MICHAEL, WING, Am. 6, 421. — B. Neben Tetramethylammoniumjodid aus Asparagin, Methyljodid und Kalilauge in wäßr.-methylalkoholischer Lösung (GRIESS, B. 12, 2118). Das Ammoniumsalz entsteht beim Auflösen von Bromsuccinamidsäure in konz. alkoholischem Ammoniak (PIUTTI, G. 27 I, 144). — Vierseitige Blättchen (aus kochendem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 217° (MICHAEL, WING, Am. 6, 420). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in kochendem; in Alkohol weniger löslich als in Wasser, fast unlöslich in Äther (G.). Gibt mit Brom in Eisessig Dibromsuccinamidsäure (M., W.). Zerfällt beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in Ammoniak und Fumarsäure (M., W.). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entsteht 3,6-Dioxo-piperazin-diessigsäure-(2,5)-diamid („Asparaginimid“) (P.; vgl. E. FISCHER, E. KOENIGS, B. 37, 4586). —  $NH_2C_4H_4O_3N$ . Glänzende Prismen (P.). —  $AgC_4H_4O_3N$ . Sehr kleine Nadeln oder Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (G.). —  $Ag_2C_4H_3O_3N$ . Amorpher Niederschlag (G.). —  $Ba(C_4H_4O_3N)_2 + 6H_2O$ . Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (G.).

**Fumarsäure-methylester-amid, Fumaramidsäuremethylester**  $C_6H_7O_3N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dem Diazosuccinamidsäuremethylester durch schwefelsäurehaltiges Wasser (CURTIUS, KOCH, J. pr. [2] 38, 481). — Tafeln (aus Wasser). F: 160° bis 162°. Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Gibt mit wäßr. Ammoniak Fumarsäurediamid.

**Fumarsäurediamid, Fumaramid**  $C_4H_6O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Fumarsäurediäthylester und konz. Ammoniak bei längerem Stehen in der Kälte (HAGEN, A. 38, 275). Aus Fumaramidsäuremethylester und Ammoniak (CURTIUS, KOCH, B. 19, 2461; J. pr. [2] 38, 481). Aus Brombernsteinsäurediäthylester und wäßr. oder alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (KÖRNER, MENOZZI, G. 17, 172; HELL, POLIAKOW, B. 25, 642). — Flache Prismen (aus Wasser) (BUCHNER, v. D. HEYDE, B. 34, 346). Zersetzt sich bei 232° (C., Ko., J. pr. [2] 38, 478), gegen 266° (HE., Po.), bei 265–270° (B., v. D. H.). Löslich in heißem Wasser (HA.), schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Aceton, Chloroform, Ligroin (HE., Po.). — Entfärbt in sodaalkalischer Lösung sofort Permanganat (B.,

v. D. H.). Addiert leicht Brom (H<sub>2</sub>, Po.). Gibt beim Kochen mit Barytwasser Ammoniak und fumarsaures Barium (Kö., M<sub>2</sub>). —  $C_4H_2O_2N_2 + HgO$ . B. Beim Kochen von Fumarsäurediamid mit Wasser und Quecksilberoxyd (DESSAIGNES, J. 1852, 527). Weißes Pulver.

**Fumarsäuredihydrazid**  $C_4H_2O_2N_4 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Fumarsäuredimethylester und 2 Mol.-Gew. Hydrazinhydrat in wäbr. Lösung (RADENHAUSEN, J. pr. [2] 52, 451). — Blättchen (aus Wasser). F: 220° (Aufschäumen). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. — Salpetrige Säure erzeugt äußerst explosives Fumarazid  $C_4H_2(CO \cdot N_3)_2$ , das beim Kochen mit absolutem Alkohol in Stickstoff, Acetylendiurethan und wenig Stickstoffwasserstoffsäure zerfällt.

**Diisopropyliden-fumarsäuredihydrazid**  $C_{10}H_{16}O_2N_4 = (CH_3)_2C : N \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von Fumarsäuredihydrazid mit Aceton (RADENHAUSEN, J. pr. [2] 52, 452). — Krystalle. F: 220° (Zers.). — Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Aceton und Fumarsäuredihydrazid.

#### Substitutionsprodukte der Fumarsäure.

**Chlorfumarsäure**  $C_4H_3O_4Cl = HO_2C \cdot CH : CCl \cdot CO_2H$ . B. Das Dichlorid entsteht neben anderen Produkten beim Einleiten von Chlor in siedendes Bernsteinsäuredichlorid; man zerlegt das Dichlorid mit Wasser (KAUDER, J. pr. [2] 31, 24, 28). Beim Kochen der Allo- $\alpha, \alpha'$ -dichlor-bernsteinsäure (S. 619) mit Wasser (MICHAEL, TISSOT, J. pr. [2] 46, 393). Aus  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor-bernsteinsäure in Wasser durch konz. Kalilauge bei 0° (ML., TL., J. pr. [2] 46, 395). Das Dichlorid entsteht beim Erwärmen von 1 Tl. Weinsäure oder (wasserfreier) Traubensäure mit 5,5 Tln. Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade (PERKIN, DUPPA, A. 115, 105; PERKIN, Soc. 53, 695). Chlorfumarsäure entsteht beim Abdampfen von Chlormaleinsäure mit konz. Salzsäure (PERKIN, Soc. 53, 706). Bei 14-tägigem Stehen von Acetyldicarbonsäure mit 15–20%iger Salzsäure (MICHAEL, J. pr. [2] 52, 321; vgl. BANDROWSKI, B. 15, 2695). Man behandelt Oxaleessigsäurediäthylester bei 50° mit Phosphorpentachlorid und verseift den erhaltenen rohen Ester mit alkoholischer Kalilauge (NEF,

A. 276, 226). Beim Kochen von Chlor-brenzschleimsäure  $\begin{array}{c} HC \\ | \\ HC-O-C \cdot CO_2H \\ | \\ CCl \end{array}$  mit verdünnter Salpetersäure (2 Tle. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45 und 5 Tle. Wasser) (HILL, JACKSON, Am. 12, 36). Beim Erwärmen von Dichlor-brenzschleimsäure  $\begin{array}{c} HC \\ | \\ ClC-O-C \cdot CO_2H \\ | \\ CCl \end{array}$  mit Brom-

wasser (HILL, JACKSON, Am. 12, 50). Beim Kochen der bei 197–198° schmelzenden Dichlor-brenzschleimsäure (Syst. No. 2574) mit Bromwasser (HI., JA., Am. 12, 115). — Tafeln (aus Eisessig). F: 191° (KAU., J. pr. [2] 31, 29), 191,5–192,5° (korr.) (PE., Soc. 53, 698). Sublimiert, ohne ein Anhydrid zu bilden (ML., TL., J. pr. [2] 46, 393). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, kaum löslich in Benzol und Ligroin (KAU.). — Läßt man Chlorfumarsäure ruhig sieden, so zerfällt sie größtenteils unter Bildung von HCl, CO<sub>2</sub> und CO (PE., Soc. 53, 698); läßt man sie dagegen heftig kochen, so geht sie unter Abspaltung von Wasser in Chlormaleinsäureanhydrid über (PE., Soc. 53, 704). Bei anhaltendem Einleiten von Chlor in die wäbr. Lösung entsteht Trichlorbrenztraubensäure (BÜCHNER, B. 26, 656). Wird von Natriumamalgam in Bernsteinsäure übergeführt (PE., A. 129, 373). Verbindet sich nicht mit Brom bei 100° (PE., Soc. 53, 698). Spaltet bei der Einw. von wäbr. Kalilauge sehr viel schneller HCl ab als die Chlormaleinsäure unter gleichen Bedingungen (MICHAEL, J. pr. [2] 52, 305). Gibt in wäbr. Lösung mit Anilin saures chlorfumarsaures Anilin, das beim Aufkochen seiner wäbr. Lösung nicht verändert wird, bei längerem Kochen mit Wasser aber in die Verbindung  $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot NH \cdot C \cdot CO \\ | \\ HC \cdot CO \end{array} > N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3237) übergeht (MICHAEL,

Am. 9, 188). —  $(NH_4)_2C_4H_2O_4Cl$ . Monokline (MUSHMAN, Soc. 53, 699) Krystalle. Mäßig löslich in Wasser (PERKIN, Soc. 53, 699). —  $KC_4H_2O_4Cl$ . Triklone (USSING, Soc. 53, 698) Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 3,843 Tle. Salz (PE., Soc. 53, 698). —  $Ag_2C_4H_2O_4Cl$  (KAUDER, J. pr. [2] 31, 32). Blättchen (MICHAEL, J. pr. [2] 52, 322). —  $BaC_4H_2O_4Cl + 3H_2O$ . Prismen. Ziemlich löslich in Wasser (KAU., J. pr. [2] 31, 31). —  $PbC_4H_2O_4Cl + 2H_2O$  (BANDROWSKI, B. 15, 2696).

Über eine bei 171–172° schmelzende Säure  $C_4H_3O_4Cl$ , der die Formel  $HO_2C \cdot CH : CCl \cdot CO_2H$  zugeschrieben wurde, vgl.: CARIUS, A. 142, 138; 155, 219; PERKIN, Soc. 53, 710; ZINCKE, B. 26, 509.

**Dimethylester**  $C_4H_6O_4Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH : CCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Chlorfumarsäure und Methylalkohol mittels Chlorwasserstoffs (KAUDER, J. pr. [2] 31, 32). Aus Chlorfumarsäuredichlorid und siedendem Methylalkohol (K., J. pr. [2] 31, 28). — Flüssig. Kp: 224°.

**Diäthylester**  $C_8H_{11}O_4Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Chlorfumarsäure und absolutem Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (PERKIN, *Soc.* 53, 700). Aus absolutem Alkohol und Chlorfumarsäurechlorid (CLAUS, *A.* 191, 81). Bei gelindem Erwärmen von Weinsäurediäthylester mit Phosphorpentachlorid (HENRY, *A.* 156, 177). — Flüssig. Siedet bei 250° unter 760 mm Druck mit geringer Zersetzung (PERKIN, *Soc.* 53, 700);  $Kp_{210}$ : 202° bis 203° (P., *Soc.* 53, 700);  $Kp_{10}$ : 127° (RUHEMANN, TYLER, *Soc.* 69, 532).  $D_4^{20}$ : 1,19372;  $D_4^{25}$ : 1,1893;  $D_4^{30}$ : 1,1849 (P., *Soc.* 53, 701);  $D_4^{35}$ : 1,19517 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293).  $n_D^{20}$ : 1,4598 (GL., *Soc.* 59, 293). Magnetische Rotation: P., *Soc.* 53, 701. — Durch Einw. von 3—6 $\frac{1}{2}$ %igem alkoholischem Ammoniak auf Chlorfumarsäurediäthylester bei gewöhnlicher Temperatur entstehen nach THOMAS-MAMERT (*Bl.* [3] 11, 482; 13, 850), selbst bei Anwendung von 3 Mol.-Gew. Ammoniak, Aminobutenamidsäurediäthylester (Syst. No. 292) und Chlorfumaramidsäurediäthylester (s. u.); dagegen erhielten CLAUS und VOELLER (*B.* 14, 152) bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. alkoholischem Ammoniak den bei 62° schmelzenden Aminobutenamidsäurediäthylester (Syst. No. 292). Bei Anwendung von hochkonzentriertem alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen mit 5%igem alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr erhielten CLAUS und VOELLER (*B.* 14, 152) das bei 122° schmelzende Aminobutendiamid (Syst. No. 292). Beim Behandeln mit 10 Tln. konz. wäbr. Ammoniak erhielten THOMAS-MAMERT (*Bl.* [3] 11, 96) und PERKIN (*Soc.* 53, 703) das bei 190—195° schmelzende Aminobutendiamid (Syst. No. 292). Beim Behandeln mit einem verdünnten wäbr. Ammoniak, das durch Mischen von 1 Vol. Ammoniak (D: 0,88) mit 3 Vol. Wasser hergestellt war, erhielt PERKIN (*Soc.* 53, 702) den Chlorfumaramidsäurediäthylester (s. u.). Gibt mit Natrium-Resorcin monomethyläther [m-Methoxy-phenoxy]-fumarsäurediäthylester und Dimethoxybisbenzylonyl  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C : C \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$  (Syst. No. 2842) und mit Natrium-Phloroglucindiäthyläther [Diäthoxyphenoxy]-fumarsäurediäthylester (RUHEMANN, *Soc.* 69, 1395). Hydrazin erzeugt Pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3)-äthylester (RUHEMANN, *Soc.* 69, 1395). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade entsteht die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} CO \cdot CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ N : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix} C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C : N \begin{smallmatrix} CH \cdot OC \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4173) (RUHEMANN, *Soc.* 69, 1396). Über die Einw. von Kaliumcyanid in wäbr.-alkoholischer Lösung vgl. CLAUS, *A.* 191, 84.

**Di-akt.-amylester** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{14}H_{23}O_4Cl = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH : CCl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Chlorfumarsäure und linksdrehendem Amylalkohol mittels Schwefelsäure (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 380). Aus Chlorfumarsäuredichlorid und linksdrehendem Amylalkohol (W.). —  $Kp_{14}$ : 187° (korr.);  $D_4^{20}$ : 1,0560;  $n$ : 1,4613;  $[\alpha]_D^{20}$ : +5,78° (W., *Ph. Ch.* 20, 576). Rotationsdispersion: W., *Ph. Ch.* 55, 22.

**Dichlorid**  $C_4H_2O_2Cl_2 = ClOC \cdot CH : CCl \cdot COCl$ . *B.* Aus Weinsäure oder Traubensäure mittels Phosphorpentachlorids auf dem Wasserbade (PERKIN, DUFFA, *A.* 115, 105; PERKIN, *Soc.* 53, 695). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Chlor auf Bernsteinsäuredichlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 24). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 184,5—187,5° (korr.);  $Kp_{210}$ : 142—144° (korr.) (P., *Soc.* 53, 696).  $D_4^{20}$ : 1,5890;  $D_4^{25}$ : 1,5731;  $D_4^{30}$ : 1,5623 (P., *Soc.* 53, 696);  $D_4^{35}$ : 1,5692 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293).  $n_D^{20}$ : 1,5185 (GL., *Soc.* 59, 293). Ist in reinem Zustand optisch inaktiv (WALDEN, *B.* 30, 2886). Magnetische Rotation: P., *Soc.* 53, 697. — Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 230° entstehen die beiden Chloride  $C_4OCl_6$  (S. 608), welche auch aus Bernsteinsäure durch Behandlung mit  $PCl_5$  erhalten werden (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 33).

**Chlorfumaramidsäurediäthylester**  $C_8H_9O_3NCl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : CCl \cdot CO \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] 17, 63. — *B.* Beim Stehen von Chlorfumarsäureester mit alkoholischem Ammoniak (CLAUS, VOELLER, *B.* 14, 150; THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] 11, 482; 13, 848) oder mit verdünntem wäbr. Ammoniak (PERKIN, *Soc.* 53, 702). — Tafeln (aus Alkohol). Rhomboeder (aus Wasser).  $F$ : 102° (CL., V.). Löslich in heißem Wasser (CL., V.).

**Bromfumarsäure**  $C_4H_3O_4Br = HO_2C \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser bei 180° (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 352; *A.* 130, 1). Beim Erhitzen von  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 140° (BANDROWSKI, *B.* 12, 345). Bei der Einw. von Pyridin auf  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure in wäbr. Lösung (DUBREUIL, *C. r.* 137, 1064; *Bl.* [3] 31, 914). Beim Erhitzen von Allo- $\alpha,\alpha'$ -dibrom-bernsteinsäure auf 180° (KE., *A. Spl.* 2, 91). Beim Kochen von Allo- $\alpha,\alpha'$ -dibrom-bernsteinsäure mit Wasser (KE., *A. Spl.* 2, 91; MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 301). Bei der Einw. von feuchtem Silberoxyd auf allo- $\alpha,\alpha'$ -dibrom-bernsteinsäures Barium in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (DEMUTH, V. MEYER, *B.* 21, 267). Aus Tribrombernsteinsäure in wäbr. Lösung durch wäbr. Ammoniak

(LOSSEN, BERGAU, A. 348, 269). Beim Erhitzen eines Gemisches von Fumarsäure und Maleinsäure (vgl. KÉKULÉ, STRECKER, A. 223, 187) mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr auf etwa  $-100^\circ$  erhielt CARIUS (A. 149, 264) Bromfumarsäure neben Brommaleinsäure und den beiden diastereoisomeren  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäuren. Bromfumarsäure entsteht neben  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Brommaleinsäure (FITTIG, PETRI, A. 195, 67) oder auf Brommaleinsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (ANSCHÜTZ, B. 10, 1885). Beim Kochen von Brommaleinsäure mit verdünnter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, PETRI, A. 195, 77). Beim Kochen von Brommaleinsäure mit Salzsäure (MICHAEL, J. pr. [2] 52, 301). Beim Schütteln von Acetylen-dicarbonensäure mit Bromwasserstoffsäure, die bei  $0^\circ$  gesättigt ist (BRANDROWSKI, B. 15, 2697). Findet sich unter den Produkten der Einw. von Salpetersäure auf 1,4-Dibrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 203). Beim Kochen von Brombrenzschleim-

säure  $HC-CBr$  mit verdünnter Salpetersäure (HILL, SANGER, A. 232, 64). Beim

Kochen der Dibrombrenzschleimsäure  $HC-CBr$  mit verdünnter Salpetersäure (HILL, SANGER, A. 232, 81). — Darst. Man kocht 1 Tl.  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure 4 Stunden

mit 3 Tln. Wasser, engt die Lösung auf  $\frac{2}{3}$  ein, leitet in die erkaltete Lösung Chlorwasserstoff ein, erhitzt dann 2 Stunden und konzentriert schließlich auf dem Wasserbade; man kristallisiert die sich ausscheidende Säure aus Essigester um (MICHAEL, J. pr. [2] 52, 301).

Blätter (aus Wasser). Prismen (aus Essigester). F:  $177-178^\circ$  (FITTIG, PETRI, A. 195, 63),  $185-186^\circ$  (MICHAEL, J. pr. [2] 52, 301). Leicht löslich in Wasser (FL., PE.). — Zerfällt bei der Destillation (FL., PE., A. 195, 67) oder beim Erhitzen auf  $200^\circ$  in Brommaleinsäureanhydrid und Wasser (ANSCHÜTZ, B. 10, 1886). Behandelt man die wäbr. Lösung von bromfumarsäurem Natrium mit Natriumamalgam, so entstehen Fumarsäure und Bernsteinsäure (FL., PE., A. 195, 65). Bromfumarsäure liefert bei der Reduktion mit Zink in Wasser Fumarsäure und Bernsteinsäure (LOSSEN, MENDTHAL, A. 348, 318). Gibt beim Erhitzen mit Brom und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Tribrombernsteinsäure; die Reaktion verläuft langsamer als bei der Brommaleinsäure (FL., PE., A. 195, 69). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  schnell unter Bildung von  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- und Allo- $\alpha,\alpha'$ -dibrom-bernsteinsäure (FL., PE., A. 195, 68). Zerfällt beim 30-stündigen Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf  $140^\circ$  in Propargylsäure,  $CO_2$  und  $HBr$  (LO., ME., A. 348, 310). Bei 24-stündigem Erhitzen mit 1 Mol.-Gew.  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge auf  $140^\circ$  entsteht neben  $CO_2$  und  $NaBr$  Propargylsäure, die unter den Versuchsbedingungen größtenteils weiter zersetzt wird (LO., ME., A. 348, 313). Die gleichen Produkte werden beim Kochen der Bromfumarsäure mit 2 Mol.-Gew.  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge erhalten (LO., ME., A. 348, 313). Bei 2-stündigem Kochen der Bromfumarsäure mit 3 Mol.-Gew.  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge entsteht neben  $NaBr$  Acetyldicarbonensäure, die unter den Versuchsbedingungen teilweise weiter gespalten wird (LO., ME., A. 348, 315). Bromfumarsäure spaltet bei der Einw. von Kalilauge viel rascher  $HBr$  ab als Brommaleinsäure (MI., J. pr. [2] 52, 308; LO., ME., A. 348, 308). Gibt in wäbr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Anilin bei gewöhnlicher Temperatur das saure brom-

fumarsäure Anilin, das beim Kochen seiner wäbr. Lösung in  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C \cdot CO \cdot N \cdot C_6H_5$

(Syst. No. 3237) übergeht (MICHAEL, Am. 9, 187).

$KC_4H_3O_4Br$ . Platten. 100 Tle. Wasser lösen bei  $14^\circ$  4,04 Tle. (Unterschied von saurem brommaleinsäurem Kalium) (MICHAEL, J. pr. [2] 52, 304). —  $Ag_2C_4H_3O_4Br$ . Körnig kristallinischer Niederschlag (KÉKULÉ, A. 130, 8). Zersetzt sich sehr leicht beim Kochen mit Wasser (KE., A. Spl. 2, 92). Entwickelt beim Kochen mit Wasser langsamer  $CO_2$  als das brommaleinsäure Silber (MI., J. pr. [2] 52, 311; vgl. dazu LOSSEN, MENDTHAL, A. 348, 316). —  $BaC_4H_3O_4Br + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Kleine Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  3,67 Tle. wasserfreies Salz (WISLIZENUS, A. 246, 56). —  $PbC_4H_3O_4Br + 2HO$  (KE., A. 130, 8). Körnig kristallinischer Niederschlag, der in Bleiacetatlösung leicht löslich ist. Er geht beim Stehen mit der Mutterlauge in Prismen über, die in Bleiacetatlösung fast unlöslich sind und scheidet sich beim Umkristallisieren aus Bleiacetatlösung in Platten aus (MI., J. pr. [2] 52, 303). 1 Tl. des Salzes löst sich bei  $20^\circ$  in 993 Tln. Wasser (MI., J. pr. [2] 46, 215).

Dimethylester  $C_6H_7O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot CH : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus bromfumarsäurem Silber und Äthyljodid (ANSCHÜTZ, B. 12, 2284). Beim Erwärmen des Brommaleinsäuredimethylesters mit Jod (A.). — Kristalle (aus Äther). F:  $30^\circ$ .

Di-akt.-amylester (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{14}H_{23}O_4Br = C_5H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C \cdot CH : OBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_5H_9$ . B. Aus Bromfumarsäure und linksdrehendem Amylalkohol mittels Chlorwasserstoffs (WALDEN, Ph. Ch. 20, 381). —  $Kp_{15}$ :  $185-187^\circ$  (korr.).  $D_4^{20}$ : 1,1683.  $n_D^{20}$ : 1,4700.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+5,99^\circ$ .

**Dibromfumarsäure**  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Eintragen von Brom in eine wäbr. Lösung von Acetylendicarbonsäure (BANDROWSKI, *B.* 12, 2213), neben Dibrommaleinsäure und anderen Produkten (WISLICENUS, *A.* 246, 69; MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 210; LOSSEN, TREIBICH, *A.* 348, 321). — *Darst.* Durch Einw. von Bromdampf auf Acetylendicarbonsäure in sehr konz. wäbr. Lösung (LOSSEN, TREIBICH, *A.* 348, 324). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 219–220° (Zers.) (B.), 221–222° (W.), 227° (M.), 229° (L., T.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (B.). — Erhitzt man Dibromfumarsäure auf etwa 230°, so zersetzt sie sich teilweise unter Entwicklung von HBr; gleichzeitig erhält man ein Destillat, das beim Umkrystallisieren aus Wasser Dibrommaleinsäure gibt (B., *B.* 12, 2214). —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{O}_4\text{Br}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Explodiert heftig beim Erhitzen (BANDROWSKI, *B.* 12, 2214). —  $\text{BaC}_4\text{O}_4\text{Br}_2$ . Prismen (aus Wasser durch absoluten Alkohol). 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 59,52 Tle. Salz (WISLICENUS, *A.* 246, 59). —  $\text{PbC}_4\text{O}_4\text{Br}_2$ . Nadeln (B., *B.* 12, 2214). 1 Tl. Salz löst sich bei 17° in 92 Tln. Wasser (M., *J. pr.* [2] 46, 215). Verbrennt ohne Explosion.

**Diäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CBr} : \text{CBr} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Acetylendicarbonsäurediäthylester und Brom in Kohlenstofftetrachlorid bei 17° im Sonnenlicht, neben Dibrommaleinsäurediäthylester (MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 224). Aus dibromfumar-saurem Silber und Äthyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° (M., *J. pr.* [2] 46, 229). — Prismen (aus Ligroin). *F.*: 67–68° (M., *J. pr.* [2] 46, 229). — Beim Erhitzen der Lösung in feuchtem Äther mit Zinkstaub entsteht Acetylendicarbonsäurediäthylester (M., *J. pr.* [2] 46, 230). Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung mit Zinkspänen im geschlossenen Rohr auf 90° wird mehr Brom abgespalten als aus Dibrommaleinsäurediäthylester (M., CLARK, *J. pr.* [2] 52, 530).

**Jodfumarsäure**  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{I} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CI} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Schütteln von Acetylen-dicarbonsäure mit einer bei 0° gesättigten Jodwasserstoffsäure (BANDROWSKI, *B.* 15, 2697; THIELE, PETER, *A.* 369, 122). — Gelbe Prismen (aus Äther). *F.*: 182–184° (Zers.) (B.), 193–194° (Zers.) (TH., P.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (B.). — Wird von Permanganat in Soda rasch angegriffen (TH., P.). Erwärmt man Jodfumarsäure mit Phosphoroxchlorid auf dem Wasserbade und zerlegt das Gemisch des Reaktionsproduktes mit Eis, so erhält man Jodmaleinsäure (TH., P., *A.* 369, 123). —  $\text{KC}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{I}$ . Krystalle. Wenig löslich in Wasser (B.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{I}$ . Krystallinisch (B.). —  $\text{PbC}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{I} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch (B.).

**Dimethylester**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{I} = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CI} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Beim Kochen der Jodfumarsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure oder etwas Jod (THIELE, PETER, *A.* 369, 123). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). *F.*: 52–52,5°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Petroläther und Ligroin. — Liefert bei der Verseifung mit konz. Salzsäure Jodfumarsäure zurück.

**Chlorjodfumarsäure**  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{ClI} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CCl} : \text{CI} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch mehrtägiges Kochen von Acetylendicarbonsäure mit Chlorjod in Äther im Sonnenlicht (THIELE, PETER, *B.* 38, 2843; *A.* 369, 124). — Gelbliche Nadeln. Bräunt sich bei 180°, sintert bei 200° und schmilzt bei 226–227° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, unlöslich in Ligroin und Chloroform. — Gibt in wäbr. Lösung mit Chlor bei 0° Chlorfumarsäure-jodosochlorid (s. u.).

**Chlorfumarsäure-jodosochlorid**  $\text{C}_4\text{HO}_4\text{Cl}_2\text{I} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \overset{\text{ClC}-\text{CO}}{\underset{\text{I}(\text{Cl})}{\text{C}}} \cdot \text{O}$ . *B.* Durch Einw.

von Chlor auf eine eisgekühlte wäbr. Lösung von Chlorjodfumarsäure (THIELE, PETER, *B.* 38, 2843; *A.* 369, 125). — Gelblich weißes Krystallpulver. Sintert bei 116°. Schmilzt bei 119–120° unter Zersetzung. Färbt sich am Licht oberflächlich ziegelrot. — Beim Übergießen mit eiskaltem Alkohol entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure Chloracrylsäure-jodosochlorid (S. 405). Setzt aus Bromiden Brom und aus Jodiden Jod in Freiheit. Wird von schweflicher Säure zu Chlorjodfumarsäure reduziert. Gibt beim Übergießen mit siedendem Wasser  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jodoso-acrylsäure (S. 405). Gibt beim Übergießen mit eiskaltem Alkohol oder beim Erwärmen mit Eisessig auf dem Wasserbade bis zur Lösung Chloracrylsäure-jodosochlorid. Läßt man Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze einwirken, so erhält man  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -jod-acrylsäure (S. 405).

**Diiodfumarsäure**  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{I}_2 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CI} : \text{CI} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Erhitzen von Acetylen-dicarbonsäure mit Jod in Alkohol (BRUCK, *B.* 24, 4118; 26, 845) oder in Chloroform (PETER, *A.* 369, 129) im geschlossenen Rohr auf 100°. — Nadelchen (aus Äther + Benzol). Krystall-drusen (aus Äther + Toluol). Zersetzt sich bei 192° (B., *B.* 24, 4119). Bleibt bis 170°

unverändert; erleidet bei 200° geringe Zersetzung; ist bei 250° trotz starker Zersetzung noch nicht geschmolzen (P., A. 369, 129). Löslich in Wasser, Alkohol, Ather, Eisessig, unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin (P.). — Gibt in wäßr. Lösung mit Chlor unter Eiskühlung Jodfumarsäure-jodosochlorid (s. u.) (P.). —  $Ag_2C_4O_4I_2$  (BRUCK, B. 24, 4119). Verpufft bei 140° (B., B. 26, 848). Beim Kochen mit Wasser entstehen Ameisensäure,  $CO_2$ , AgI (B., B. 26, 848). —  $BaC_4O_4I_2 + 3 (?) H_2O$ . Krystallpulver (B., B. 24, 4119).

Jodfumarsäure-jodosochlorid  $C_4HO_4ClI_2 = \begin{matrix} & IC-CO \\ & \diagup \quad \diagdown \\ HO_2C & -C- & I(Cl) \end{matrix} O$ . B. Aus Dijodfumarsäure in wäßr. Lösung und Chlor unter Eiskühlung (PETER, A. 369, 129). — Grüngelbliche Nadelchen. Zersetzt sich bei 117°. — Gibt bei der Reduktion mit schwefliger Säure Dijodfumarsäure. Geht beim Eintragen in siedendes Wasser in  $\alpha$ -Jod- $\beta$ -jodoso-acrylsäure (S. 407) über.

Dimethylester der Dijodfumarsäure  $C_6H_4O_4I_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CI : CI \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dijodfumarsaurem Silber und Methyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° (BRUCK, B. 26, 846). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 126°.

Diäthylester  $C_8H_{10}O_4I_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CI : CI \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 88,5° (BRUCK, B. 26, 847).

Dichlorid  $C_4O_4Cl_2I_2 = ClOC \cdot CI : CI \cdot COCl$ . B. Aus Dijodfumarsäure und Phosphor-pentachlorid auf dem Wasserbade (BRUCK, B. 26, 847). — Plättchen (aus Benzol). F: 49°.

Diamid  $C_4H_4O_4N_2I_2 = H_2N \cdot CO \cdot CI : CI \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Dijodfumarsäuredichlorid und wäßr. Ammoniak (BRUCK, B. 26, 847). — Pulver. Zersetzt sich bei 210°.

b) *cis-Form*, Maleinsäure  $C_4H_4O_4 = \begin{matrix} H \cdot C \cdot CO_2H \\ | \quad \quad | \\ H \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$  (vgl. VAN T'HOFF, HERRMANN, Die Lagerung der Atome im Raume [Braunschweig 1877], S. 21).

#### Bildung und Darstellung.

B. Beim Erhitzen von bernsteinsaurem Silber mit Sand auf 180°, neben Bernsteinsäure und Silber (BOURGOIN, Bl. [2] 20, 70). Das Anhydrid (Syst. No. 2476) entsteht bei der Destillation von Chlor- oder Brom-bernsteinsäureanhydrid unter gewöhnlichem Druck (ANSCHÜTZ, BENNETT, B. 15, 642, 643). — Neben Fumarsäure beim Erhitzen von Äpfelsäure auf 160–220° (PELOUZE, A. 11, 263; WISLICENUS, A. 246, 91; MICHAEL, J. pr. [2] 46, 231). Bei der Destillation der Crassulaceen-Äpfelsäure im Vakuum, in geringer Menge (ABERSON, B. 31, 1440). Das Anhydrid entsteht, wenn man Äpfelsäure mit Phosphor-pentachlorid zunächst auf 100° und dann auf 200–220° erhitzt (VAN DER RIET, A. 280, 216), ferner bei der Destillation von Acetyläpfelsäureanhydrid unter gewöhnlichem Druck (ANSCHÜTZ, B. 14, 2791). — Maleinsäure entsteht aus Fumarsäure bei der Einw. ultravioletter Strahlen auf die alkoholische Lösung (STOERMER, B. 42, 4870). Maleinsäureanhydrid entsteht beim Erhitzen von Fumarsäure auf Temperaturen oberhalb 230° (WISLICENUS, A. 246, 93; vgl. PELOUZE, A. 11, 272), bei der Destillation von Fumarsäure mit Phosphorsäureanhydrid (VÖLHARD, A. 268, 256; TANATAR, A. 273, 31), beim Digerieren von Fumarsäure mit Phosphor-pentachlorid oder Phosphoroxychlorid (Vo., A. 268, 255), neben Chlorbernsteinsäureanhydrid beim Erhitzen von Fumarsäure mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 140° (PERKIN, B. 15, 1073) und beim Erhitzen von Fumarsäure mit Acetylchlorid und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 100° (PERKIN, B. 14, 2546; 15, 1073; ANSCHÜTZ, B. 14, 2792; AN., BENNETT, B. 15, 641; A. 254, 158), bei der Einw. von fumarsaurem Silber auf Fumarsäuredichlorid (PE., B. 14, 2545). — Man erhitzt Dichloressigsäureäthylester mit molekularem Silber im geschlossenen Rohr auf 220° und verseift das Reaktionsprodukt mit heißem Baryt-wasser (TANATAR, B. 12, 1564). Man trägt Natrium in eine ätherische Lösung von Dichlor-essigsäureäthylester ein und verseift das Reaktionsprodukt mit Barytwasser (TA., B. 12, 1565). — Entsteht, wenn man  $\alpha$ -Dibrom-propionsäure in einem Überschuß von wäßriger Kalilauge löst, die Lösung kocht, Kaliumcyanid in Wasser hinzugibt und noch 6 bis 8 Stunden weiterkocht (TANATAR, B. 13, 159). — Aus 5.5.5-Trichlor-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) mit Barytwasser bei 80° (KEKULÉ, STRECKER, A. 223, 185). Beim Behandeln von 5.5.5-Tribrom-penten-(2)-on-(4)-säure-(1) mit Soda (WOLFF, RÜDEL, A. 294, 199). — Bei der Oxydation von Chinon oder von Hydrochinon mit Silberperoxyd in statu nascendi (einer mit etwas Silbersulfat versetzten, verdünnt-schwefelsauren Lösung von Natrium- oder Ammoniumsulfat), neben anderen Produkten (KEMPF, B. 38, 3964; 39, 3726).

*Darst.* Man setzt Äpfelsäure mit einem Überschuß von Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur um, führt die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende und

destilliert das Reaktionsgemisch unter gewöhnlichem Druck; man erhält hierbei Maleinsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2791).

Man reinigt Maleinsäure, indem man die rohe Säure mit Phosphorpentoxyd im Vakuum auf etwa 120–130° erhitzt, das hierbei destillierende bzw. sublimierende Maleinsäureanhydrid in Wasser löst und die Lösung eindampft (KEMPF, *B.* 39, 3722).

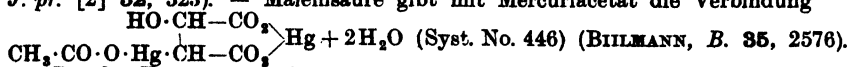
### Physikalische Eigenschaften.

Monokline (BODEWIG, *J.* 1881, 716; vgl. LOSCHMIDT, *J.* 1865, 494) Prismen. D: 1,590 (TANATAR, TSCHELEBJEW, *H.* 22, 549). F: 130° (PELOUZE, *A.* 11, 266), 130–130,5° (KEMPF, *J. pr.* [2] 78, 239). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (PELOUZE, *A.* 11, 267). Lösungswärme: GAL, WERNER, *Bl.* [2] 47, 158. Brechungsvermögen der wäbr. Lösung: KANONIKOW, *J. pr.* [2] 31, 342. Kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* 61, 287. — Absorptionsvermögen für ultraviolettes Licht: MAGINI, *R. A. L.* [5] 12 II, 300, 359; *C.* 1904 II, 935. — Molekulare Verbrennungswärme für konstanten Druck: 326,3 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 40, 217), 327,480 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 189). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 53, 601. — Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  bei 0°:  $1,14 \times 10^{-2}$  (KORTRIGHT, *Am.* 18, 370), bei 25°:  $1,17 \times 10^{-2}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 380). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe  $k_2$ :  $3,9 \times 10^{-7}$  (bei 100° durch Zuckerinversion bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 193), bei 25°:  $2 \times 10^{-7}$  (durch Verteilung bestimmt),  $2,6 \times 10^{-7}$  (durch Leitfähigkeit bestimmt) (CHANDLER, *Am. Soc.* 30, 713). Elektrische Leitfähigkeit in verflüssigtem Chlorwasserstoff: ARCHIBALD, *Am. Soc.* 29, 1421. — Maleinsäure bindet bei –15° 2 Moleküle Ammoniak, von denen sie bei gewöhnlicher Temperatur  $1\frac{1}{2}$  behält (KORCZYŃSKI, *C.* 1909 II, 805). Über das Salzbildungsvermögen der Maleinsäure vgl. auch THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* 63, 725. Grad der Farbveränderung von Methylorangelösung als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* 57, 160. Neutralisationswärme: GAL, WERNER, *Bl.* [2] 47, 158.

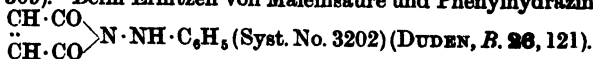
### Chemisches Verhalten.

Feste oder in Wasser gelöste Maleinsäure geht bei Belichtung langsam in Fumarsäure über (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 36, 4267). Maleinsäure wird, in Wasser oder Schwefelkohlenstoff gelöst, unter dem Einfluß direkten Sonnenlichtes durch Spuren von Brom innerhalb weniger Minuten fast quantitativ in Fumarsäure umgelagert (J. WISLICIENUS, *C.* 1897 II, 259). Bringt man Maleinsäure zum Schmelzen und hält sie einige Grade über der Schmelztemperatur in Fluß, so geht sie allmählich in Fumarsäure über (PELOUZE, *A.* 11, 266). Maleinsäure beginnt bei 160° zu sieden und zerfällt dabei in Wasser und Maleinsäureanhydrid (PEL., *A.* 11, 266). Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum auf 100° völlig in Wasser und Maleinsäureanhydrid (REICHER, *R.* 2, 312). Läßt sich im Vakuum des Kathodenlichtes unzersetzt bei etwa 80° sublimieren (HANSEN, *B.* 42, 214). Geht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° in Fumarsäure über (TANATAR, *A.* 273, 33; *B.* 23 Ref., 433). Gibt beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130–140° Fumarsäure neben dl-Äpfelsäure (SKEAUF, *M.* 12, 117; 14, 502; TANATAR, *B.* 27, 1367). Wird in wäbr. Lösung durch Einw. von Platinschwarz zum Teil in Fumarsäure umgewandelt (LOEW, *Aso.* *C.* 1906 II, 492). Wird in wäbr. oder ätherischer Lösung von salpetriger Säure teilweise in Fumarsäure umgelagert (J. SCHMIDT, *B.* 33, 3241). — Bei der Elektrolyse einer konz. wäbr. Lösung von maleinsaurem Natrium entsteht an der Anode Acetylen, an der Kathode bernsteinsaures Natrium; daneben erhält man eine sehr geringe Menge Fumarsäure (KEKULÉ, *A.* 131, 87). Einw. der dunklen elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* 126, 687. — Maleinsäure zerfällt beim Erhitzen auf hohe Temperatur an der Luft unter Bildung von CO, CO und H<sub>2</sub>O (OECHSNER DE CONTINCK, *C.* 1903 II, 712). Wird in wäbr. Lösung von Ozon zu Glyoxylsäure oxydiert (HARRIES, *B.* 36, 1935). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Mesoweinsäure (TANATAR, *B.* 13, 1383; KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* 14, 714). Wird von Silberperoxyd in statu nascendi (einer mit etwas Silbersulfat versetzten, verdünnt-schwefelsauren Lösung von Natrium- oder Ammoniumpersulfat) unter Bildung von Ameisensäure, CO, und etwas CO oxydiert; Persulfat ohne Zusatz von Silbersulfat wirkt unter gleichen Bedingungen wesentlich langsamer (KEMPF, *B.* 39, 3716, 3717). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam Bernsteinsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 134). Bei der Einw. von Zink auf eine wäbr. Lösung von Maleinsäure entsteht saures maleinsaures Zink und Bernsteinsäure (v. RICHTER, *Z.* 1868, 454). Liefert in alkoholischer Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz Bernsteinsäure (VAVON, *C. r.* 149, 999); Geschwindigkeit dieser Reaktion: FOKIN, *C.* 1908 II, 1995; *Z. Ang.* 22, 1499. Reduktion von Maleinsäure zu Bernsteinsäure durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium: PAAL, GERUM, *B.* 41, 2276. — Maleinsäure wird in Toluollösung durch Phosphorpentachlorid sofort in ihr Anhydrid (Syst. No. 2476) übergeführt (BAKUNIN, *G.* 30 II, 360). — Gibt beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 200–220° Fumarsäure (TA., *A.* 273, 33; *B.* 23 Ref., 433). Beim Erhitzen von Maleinsäure mit Wasser im geschlossenen Rohr auf etwa 130° entstehen

Fumarsäure und dl-Äpfelsäure (SKRAUP, *M.* 12, 111; 14, 501; TA., *B.* 27, 1367; vgl. SSEMENOW, *Bl.* [2] 46, 816). — Verbindet sich mit Brom in Gegenwart von etwas Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu Iso- $\alpha$ - $\alpha'$ -dibrom-bernsteinsäure, geht dabei aber teilweise in Fumarsäure über (FITTING, PETRI, *A.* 195, 59; MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 404). Beim Kochen mit Chlorjod in ätherischer Lösung entsteht bei Ausschuß von Feuchtigkeit  $\alpha$ -Chlor- $\alpha'$ -jod-bernsteinsäure (THIELE, PETER, *A.* 369, 127). Läßt man auf neutrales maleinsäures Natrium in wäßr. Lösung Chlorwasser einwirken, so erhält man Monochloräpfelsäure (LOSSEN, *A.* 348, 274); mit Brom entsteht in entsprechender Weise Monobromäpfelsäure (LOSSEN, *A.* 348, 286). — Beim Kochen von Maleinsäure mit einer wäßr. Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium entsteht sulfobernsteinsäures Kalium (MESSEL, *A.* 157, 15, 23). — Maleinsäure wird von Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure, sowie von Salpetersäure in Fumarsäure umgelagert; dieselbe Wirkung üben Schwefelsäure, Phosphorsäure, phosphorige Säure und Arsensäure, sowie verschiedene organische Säuren aus. Die Umwandlung durch starke anorganische Säuren ist von deren Konzentration abhängig; bei den Halogenwasserstoffsäuren und der Salpetersäure ist sie der Konzentration direkt proportional, bei der Schwefelsäure wirkt eine bestimmte, mittlere Konzentration am günstigsten. Von den Halogenwasserstoffsäuren wirkt Jodwasserstoffsäure am schnellsten, Bromwasserstoffsäure am langsamsten. Bei der Einw. von Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure entstehen stets als Nebenprodukte die entsprechenden Monohalogenbernsteinsäuren (vgl. SKRAUP, *M.* 12, 119). In der Literatur finden sich folgende Einzelangaben über diese Vorgänge: Maleinsäure wird von konz. Salzsäure bei etwa 10° innerhalb einiger Stunden größtenteils in Fumarsäure umgewandelt (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 175). Durch Einw. von gesättigter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur entstehen Fumarsäure und Chlorbernsteinsäure (SK., *M.* 12, 120). Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht Fumarsäure (KEKULÉ, STROCKER, *A.* 223, 186). Maleinsäure gibt mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 0° Fumarsäure und Brombernsteinsäure (FITTING, *A.* 188, 91). Beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure entsteht Fumarsäure (KE., *A. Spl.* 1, 135). Jodwasserstoffsäure erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur Fumarsäure und Bernsteinsäure (SK., *M.* 12, 123). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Fumarsäure (KE., *A. Spl.* 1, 134). Beim Kochen von Maleinsäure mit verdünnter Salpetersäure entsteht Fumarsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 93). Über den verzögernden Einfluß der Schwefelsäure auf die Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure vgl. SKRAUP, *M.* 12, 124, 127. Sowohl Schwefelwasserstoff wie schweflige Säure wirken auf Maleinsäure in wäßr. Lösung bei mittlerer Temperatur nur in geringem Grade ein; wird aber die Maleinsäurelösung gleichzeitig mit schwefliger Säure und mit Schwefelwasserstoff gesättigt und erwärmt, so entsteht reichlich Fumarsäure (SKRAUP, *M.* 12, 139). Bei der Zerlegung von Schwermetallsalzen der Maleinsäure (z. B. der Salze des Kupfers, Bleis) in Gegenwart von Wasser durch Schwefelwasserstoff entsteht Fumarsäure in beträchtlicher Menge (SKRAUP, *M.* 12, 133). Über den Einfluß organischer Säuren auf die Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure vgl. SKRAUP, *M.* 12, 130. Wäßr. Kaliumcyanidlösung wirkt nicht auf Maleinsäure ein (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 324). Maleinsäure wandelt sich beim Erwärmen mit konz. wäßr. Rhodankaliumlösung auf 100° rasch in Fumarsäure um (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 323). — Maleinsäure gibt mit Mercuriacetat die Verbindung



Bei der Einw. von Maleinsäure auf Acetessigsäureäthylester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid entsteht eine Verbindung  $C_{11}H_{14}O_8$  vom Schmelzpunkt 137° (s. bei Acetessigsäure, Syst. No. 280) (TREFFLJEW, *B.* 40, 4389; C. 1908 I, 1532). — Bei der Einw. von p-Toluolsulfinsäure entsteht  $\beta$ -p-Tolylsulfon-propionsäure (KÖHLER, REIMER, *Am.* 31, 175). — Eine verdünnte, wäßr. Lösung von Maleinsäure löst Anilin in der Kälte; erhitzt man diese Lösung zum Kochen, so erhält man neben anderen Produkten das Maleinsäuredianilid (MICHAEL, *B.* 19, 1373; *Am.* 9, 183); läßt man eine wäßr. Lösung von saurem maleinsäurem Anilin 24 Stunden stehen, so scheidet sich das Maleinsäure-monoanilid aus (MICHAEL, PALMER, *Am.* 9, 197). Maleinsäure gibt beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf etwa 125° 1-Phenyl-pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3) (DUDEN, *B.* 26, 119), mit 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin bei etwa 140° 1-Phenyl-pyrazolidon-(5)-carbonsäure-(3)-phenylhydrazid (DUDEN, *B.* 26, 121; FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 309). Beim Erhitzen von Maleinsäure und Phenylhydrazin in Eisessig entsteht die Verbindung



#### Physiologisches Verhalten.

Maleinsäure wird in Form des sauren oder neutralen Ammoniumsalzes von Mycelpilzen, wie *Penicillium glaucum*, *Aspergillus niger*, nicht assimiliert (BUCHNER, *B.* 25, 1161). Physiologisches Verhalten von Maleinsäure im Vergleich zu Fumarsäure: FODERA, *C.* 1896 I, 211; ISHIZUKA, *C.* 1897 I, 934.

## Salze der Maleinsäure.

$\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (BÜCHNER, A. 49, 68). Verhalten beim Erhitzen: DESSAIGNES, J. 1850, 375; PASTEUR, A. 82, 324. — Hydrazinsalze.  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . F: 127°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. Benzaldehyd erzeugt Benzalazin. Mit überschüssigem Aceton entsteht maleinsaures 3.5.5-Trimethyl-pyrazolin (CURTIUS, FÖRSTERLING, B. 27, 771; J. pr. [2] 51, 394). —  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (vgl. Cu., Fö., B. 27, 771; J. pr. [2] 51, 394). —  $\text{NaC}_4\text{H}_3\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (BÜCHNER, A. 49, 64). Triklone (BODEWIG, J. 1881, 716) Krystalle. —  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch (Bü., A. 49, 62). —  $\text{KC}_4\text{H}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (Bü., A. 49, 62). —  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4$  (bei 100°). Körniges, sehr hygroskopisches Pulver (Bü., A. 49, 61). —  $\text{CuC}_4\text{H}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (bei 100°). Hellblaue Krystalle. In kochendem Wasser wenig löslich (Bü., A. 49, 86). —  $\text{CuC}_4\text{H}_3\text{O}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelblaues Krystallpulver (Bü., A. 49, 88). —  $\text{AgC}_4\text{H}_3\text{O}_4$  (bei 100°). Nadeln (Bü., A. 49, 89). —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4$ . Weißer Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird (Bü., A. 49, 89; KEKULÉ, STRECKER, A. 223, 186). —  $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (Bü., A. 49, 82). —  $\text{MgC}_4\text{H}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver (Bü., A. 49, 81). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, Ph. Ch. I, 538. —  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol (Bü., A. 49, 75). —  $\text{CaC}_4\text{H}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (bei 100°). Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Bü., A. 49, 74). —  $\text{Sr}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (Bü., A. 49, 78). —  $\text{SrC}_4\text{H}_3\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Verliert bei 100° 4 Mol. Wasser (Bü., A. 49, 78). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (Bü., A. 49, 72). —  $\text{BaC}_4\text{H}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Verliert bei 100° 1 Mol. Wasser. Schwer löslich in kaltem Wasser (BÜCHNER, A. 49, 71). —  $\text{BaC}_4\text{H}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (ANSCHÜTZ, B. 12, 2283; KEKULÉ, STRECKER, A. 223, 185). Monokline (HINTZE, J. 1884, 463) Krystalle. Verliert durch Trocknen bei 100° nicht an Gewicht, bleibt daher beim Eindampfen der wäbr. Lösung krystallwasserhaltig zurück (VORLÄNDER, A. 280, 192). Wird bei 130–135° wasserfrei (V.). 100 Tle. Wasser lösen bei 14,5° 0,5837 Tle. (V.). —  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Schmilzt bei 105°. Zersetzt sich bei weiterem Erhitzen (v. RICHTER, Z. 1868, 454). —  $\text{ZnC}_4\text{H}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch (Bü., A. 49, 85). —  $\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3 + (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 + 16$  (oder 15)  $\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus Cerocarbonat mittels eines Überschusses von Maleinsäure in Wasser (RIMBACH, KILIAN, A. 368, 116). Triklone (Fock, A. 368, 118) Krystalle. F: 83° (R., K.). —  $\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus Ceronitrat und maleinsaurem Kalium in Wasser (R., K., A. 368, 119). Weißer krystallinischer Niederschlag. 2,238 g lösen sich in 1 Liter Wasser bei 18,5°. —  $\text{ZrK}_4(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (MANDL, Z. a. Ch. 37, 276). —  $\text{PbC}_4\text{H}_3\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (PELOUZE, A. 11, 268). —  $\text{PbC}_4\text{H}_3\text{O}_4 + \text{PbO}$  (bei 100°). Krystallinisch (OTTO, A. 127, 178). —  $\text{NiC}_4\text{H}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (bei 100°). Apfelgrüne Krystalle (BÜCHNER, A. 49, 84).

## Funktionelle Derivate der Maleinsäure.

**Dimethylester**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Beim Digerieren von Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid mit Methylalkohol und etwas konz. Schwefelsäure (WALDEN, Ph. Ch. 20, 379). Aus maleinsaurem Silber und Methyljodid, das kein freies Jod enthalten darf (ANSCHÜTZ, B. 12, 2282). Aus Diazoessigsäuremethylester mit Kupferbronze in siedendem Lignoïn (Loose, J. pr. [2] 79, 508). — Flüssig. Kp: 205° (korr.) (A.).  $D_{14}^{20}$ : 1,1529 (A.);  $D_{14}^{20}$ : 1,15060 (KNOPS, A. 248, 192).  $n_D^{20}$ : 1,438605;  $n_D^{25}$ : 1,441556;  $n_D^{30}$ : 1,455312 (KN., A. 248, 192). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 669,6 Cal. (OSSIPOW, C. r. 109, 312; Ph. Ch. 4, 484). — Geht bei der Einw. von Bromdämpfen allmählich in Fumarsäuredimethylester und dann in Dibrombernsteinsäuredimethylester über (A., B. 12, 2283). Beim Kochen mit etwas Jod entsteht quantitativ Fumarsäuredimethylester (A., B. 12, 2283). Beim Verseifen mit Barytwasser entsteht maleinsaures Barium (A., B. 12, 2283). Liefert mit Methylalkohol und Natriummethylat bei gewöhnlicher Temperatur Methoxybernsteinsäuredimethylester (PURDIE, MARSHALL, Soc. 59, 469). Liefert mit Diazomethan denselben Pyrazolindicarbonsäuredimethylester, der auch aus Fumarsäureester entsteht (v. PRECHMANN, BURKARD, B. 33, 3590 Anm.).

**Monoäthylester, Maleinäthylestersäure**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus saurem maleinsaurem Silber und Äthyljodid (OSSIPOW, ZH. 20, 263). Aus Maleinsäureanhydrid und absolutem Alkohol auf dem Wasserbade (SHIELDS, Soc. 59, 740). — Sirup. Leicht löslich in Wasser (S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,1 \times 10^{-3}$  (WALKER, Soc. 61, 714). —  $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_4$ . Eisblumenartige Krystalle (O.). —  $\text{KC}_6\text{H}_7\text{O}_4$ . Schuppen (aus Alkohol) (S.).

**Diäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Digerieren von Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid mit Äthylalkohol und etwas konz. Schwefelsäure (WALDEN, Ph. Ch. 20, 379). Aus maleinsaurem Silber und Äthyljodid, das kein freies Jod enthalten darf (ANSCHÜTZ, B. 12, 2282). — Flüssig. Kp: 225° (korr.) (A., B. 12, 2283), 223°

(PERKIN, *Soc.* 53, 710);  $K_{p14}$ : 105–106° (PATTERSON, HENDERSON, FAIBLIE, *Soc.* 91, 1839).  $D^{20}_D$ : 1,0806 (GLADSTONE, *Soc.* 59, 293);  $D^{20}_D$ : 1,078;  $D^{20}_D$ : 1,0735;  $D^{20}_D$ : 1,0695;  $D^{20}_D$ : 1,0658 (PERKIN, *Soc.* 53, 573);  $D^{20}_D$ : 1,07155;  $D^{20}_D$ : 1,06740 (KNOPS, *A.* 248, 192);  $D^{20}_D$ : 1,06364 (FA., HE., FAI., *Soc.* 91, 1839).  $n^{20}_D$ : 1,438605;  $n^{20}_D$ : 1,441556;  $n^{20}_D$ : 1,455312 (KN., *A.* 248, 192);  $n^{20}_D$ : 1,4465 (GL., *Soc.* 59, 293). Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 53, 601. — Gibt mit Brom unter intermediärer Bildung von Fumarsäurediäthylester Dibrombernsteinsäurediäthylester (A., B. 12, 2283). Geht beim Kochen mit Jod quantitativ in Fumarsäurediäthylester über (A., B. 12, 2283). Wird durch Barytwasser zu maleinsaurem Barium verseift (A., B. 12, 2283). Verhält sich beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak sowie mit alkoholischem Methylamin wie Fumarsäurediäthylester (vgl. S. 742) (KÖRNER, MENOZZI, G. 17, 280; 19, 422). Setzt man den Maleinsäurediäthylester mit Methylalkohol und Natriummethylat bei gewöhnlicher Temperatur um und verseift das Reaktionsprodukt, so erhält man Methoxybernsteinsäure (PURDIE, *Soc.* 47, 867). Mit Natriummaleinsäurediäthylester in Alkohol entsteht der Propan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 45, 56).

Di-n-propylester  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  $D^{20}_D$ : 1,03049.  $n^{20}_D$ : 1,441642.  $n^{20}_D$ : 1,444453.  $n^{20}_D$ : 1,457056 (KNOPS, *A.* 248, 194).

Diisopropylester  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot O_2C \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Siedet nicht unzersetzt bei 232–235° (OSSIPOW, *Ж.* 20, 256).

Di-akt.-amylester (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{14}H_{24}O_4 = C_4H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_4H_9$ . B. Beim Digerieren von Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid mit linksdrehendem Amylalkohol und etwas konz. Schwefelsäure (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 378). Durch 24-stündiges Erhitzen von Maleinsäure mit einem Überschuß an linksdrehendem Amylalkohol ( $\alpha$ : –9° im 200 mm-Rohr) am Rückflußkühler (MINGUIN, *C. r.* 140, 946). —  $K_{p20}$ : 170° (korr.) (W.);  $K_{p20}$ : 160° (M.).  $D^{20}_D$ : 0,9747 (W.).  $n_D$ : 1,4472 (W.).  $\alpha_D$ : +11°30' im 200 mm-Rohr (M.);  $\alpha_D$ : +9° im 200 mm-Rohr;  $[\alpha]^{20}_D$ : +4,62° (W.). Rotationsdispersion: W., *Ph. Ch.* 55, 20.

Äthylenester  $(C_4H_6O_4)_n$ , vielleicht  $(C_4H_6O_4)_2$ . B. Aus 33 g maleinsaurem Silber und 20 g Äthylenbromid (VORLÄNDER, *A.* 280, 191). — Sehr zähes Gummi. Nicht destillierbar. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. — Zerfällt mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° in Äthylenbromid und Fumarsäure. Gibt mit Barytwasser maleinsaures Barium. Liefert beim Erhitzen mit 20 Tln. Chloroform (oder Eisessig) und etwas Jod auf 170° Fumarsäureäthylenester vom Schmelzpunkt 90–92° (S. 743). Liefert beim Erwärmen mit Natriumamalgam und Eisessig Bernsteinsäureäthylenester.

Maleinsäuredichlorid  $C_4H_2O_2Cl_2 = ClOC \cdot CH : CH \cdot COCl$ . Diese Verbindung ist bisher nicht erhalten worden. Über Versuche zu ihrer Darstellung vgl.: ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* 18, 1947; W. A. VAN DORP, G. C. A. VAN DORP, *R.* 25, 101.

Maleinsäuremonoamid, Maleinamidsäure  $C_4H_5O_3N = HO_2C \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von 10 g Maleinsäureanhydrid in 350 g trockenem Benzol (ANSCHÜTZ, *A.* 259, 138). — Tafeln (aus Wasser). F: 152–153°. Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. — Alkoholische Kalilauge führt in Fumarsäure über. WäBr. Kalilauge oder Barytwasser liefern Salze der Maleinsäure.

#### Substitutionsprodukte der Maleinsäure.

Chlormaleinsäure  $C_4H_3O_4Cl = HO_2C \cdot CH : CCl \cdot CO_2H$ . B. Bei 4-stdg. Kochen von 4 g  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-bernsteinsäure mit 50 ccm Wasser und 4 g Natriumacetat und wenig Essigsäure (VAN DER RIET, *A.* 280, 229). Bei  $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen einer wäBr. Lösung von  $\alpha,\alpha'$ -dichlor-bernsteinsäurem Natrium (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 52, 333). Das Anhydrid (Syst. No. 2476) entsteht bei 12-stündigem Erhitzen auf 145° von 10 g  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor-bernsteinsäure mit 22 g Essigsäureanhydrid (ML., TR., *J. pr.* [2] 52, 331). Die Säure entsteht bei 1-tägigem Stehen einer Lösung von Trichloracetylchloracrylsäure  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CH \cdot CO_2H$  in Soda (ZINKE, FUCHS, *B.* 28, 507). Das Anhydrid entsteht bei der Destillation von Chlormaleinsäure (PERKIN, *Soc.* 53, 704); beim Kochen von Chlormaleinsäure mit  $POCl_3$  (THOMAS-MAMBERT, *Bl.* [3] 13, 847); beim Erhitzen von Chlormaleinsäure mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 150–160° (PE., *Soc.* 53, 704); beim Erhitzen von Chlormaleinsäure mit Chlormaleinsäuredichlorid auf ungefähr 125° (PE., *Soc.* 53, 703). Man gewinnt die Chlormaleinsäure aus ihrem Anhydrid, das durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt

wird, durch Lösen in heißem Wasser und Eindampfen der Lösung (ZINCKE, FUCHS, *B.* 26, 508). — Wird aus Äther + Benzol oder aus Äther allein in Krystallen erhalten, die bei 95–96° zusammensintern, dann allmählich schmelzen und bei 108° völlig geschmolzen sind (Zi., Fu., *B.* 26, 507). Scheidet sich beim langsamen Verdunsten der wäbr. Lösung in wasserhaltigen (?) Prismen aus, die von 45° an zusammenfallen und dann zwischen 50° und 80° schmelzen. Schmilzt nach dem Trocknen im Wasserbade bei 114–115° (Mi., Ti., *J. pr.* [2] 52, 331). Wird am besten aus einem Gemisch von Chloroform und Eisessig umkrystallisiert (Mi., Ti., *J. pr.* [2] 52, 332). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (Zi., Fu.), schwer löslich in Chloroform und Benzol (Mi., Ti.), unlöslich in Benzin und Petroläther (Zi., Fu.). — Geht beim Erhitzen auf 180° in das Anhydrid über (Zi., Fu., *B.* 26, 507). Beim Behandeln der wäbr. Lösung mit Zinkspänen entsteht Fumarsäure (Mi., Ti., *J. pr.* [2] 52, 333). Wird durch 15–20%ige Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert (Mi., *J. pr.* [2] 52, 321). Geht beim Abdampfen mit konz. Salzsäure in Chlorfumarsäure über (Pe., Soc. 53, 706). —  $2\text{NaC}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser (Pe., Soc. 53, 707). —  $\text{KC}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{Cl}$ . Rhombische (HAUSHOFFER, Soc. 53, 707) Krystalle. 100 Tle. der wäbr. Lösung enthalten bei 15° 29,2 Tle. Salz (Pe., Soc. 53, 707). —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}$ . Niederschlag (Pe., Soc. 53, 708). —  $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Undeutlich krystallinisch (Mi., Ti., *J. pr.* [2] 52, 332). —  $\text{SrC}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Silberglänzende Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser (v. d. R., A. 280, 228). —  $\text{BaC}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (Zi., Fu., *B.* 26, 509; v. d. R., A. 280, 229). Blättchen (Mi., Ti.). Verliert bei 120°  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Zi., Fu.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (Zi., Fu.). —  $\text{PbC}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}$ . Amorpher Niederschlag (Mi., Ti., *J. pr.* [2] 52, 333).

Über eine bei 171–172° schmelzende Säure  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{Cl}$ , der die Formel  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  zugeschrieben wurde, vgl.: CARIUS, A. 142, 138; 155, 219; PERKIN, Soc. 53, 710; ZINCKE, *B.* 26, 509.

Diäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus chlormaleinsäurem Silber und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$  (PERKIN, Soc. 53, 708). Aus Chlormaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und absolutem Alkohol mittels konz. Schwefelsäure (THOMAS-MAMERT, *Bl.* [3] 13, 848). — Flüssig. Siedet bei 235° unter 760 mm Druck mit geringer Zersetzung;  $\text{Kp}_{210}^{\circ}$ : 189,5° bis 190,5° (P., Soc. 53, 708);  $\text{Kp}_{15}^{\circ}$ : 122° (RUHEMANN, TYLER, Soc. 69, 535).  $\text{D}_{15}^{\circ}$ : 1,1821;  $\text{D}_{20}^{\circ}$ : 1,1780;  $\text{D}_{25}^{\circ}$ : 1,1740 (P., Soc. 53, 709). Magnetische Rotation: *P.*, Soc. 53, 709. — Gibt mit alkoholischem Ammoniak den Aminobutendisäurediäthylester (Syst. No. 292) (TH.-M., *Bl.* [3] 13, 849). Mit wäbr. Ammoniak entsteht Aminobutenamidsäureäthylester (TH.-M., *Bl.* [3] 13, 849).

Di-akt.-amylester (vgl. Bd. I, S. 385)  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}:\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Chlormaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und linksdrehendem Amylalkohol mittels konz. Schwefelsäure (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 380). —  $\text{Kp}_{25}^{\circ}$ : 185° (korr.).  $\text{D}_4^{20}$ : 1,0555.  $n_D^{20}$ : 1,4592.  $[\alpha]_D^{20}$ : +4,03°.

Dichlormaleinsäure  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CCl}:\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Das Dichlorid entsteht in geringer Menge neben Fumarsäuredichlorid und Chlorfumarsäuredichlorid beim Einleiten von Chlor in siedendes Bernsteinsäuredichlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 24). Dichlormaleinsäure entsteht bei der Einw. von heißer konz. Schwefelsäure auf die beiden Chloride  $\text{C}_4\text{OCl}_6$  (S. 608), welche beim Erhitzen von phosphoroxchlorid-haltigem Bernsteinsäuredichlorid mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 230° erhalten werden (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 3, 8). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure ( $\text{D}$ : 1,52) auf Mucochlorsäure (SALMONY, SIMONIS, *B.* 38, 2588). Aus Perchlor- $\beta$ -acetyl-acrylsäure  $\text{CCl}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}:\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  durch Natronlauge (ZINCKE, v. LOHR, *B.* 25, 2230). Aus 2.2.3.4.6.6.6-Heptachlor-hexen-(3)-on-(5)-säure-(1)  $\text{CCl}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}:\text{CCl}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  durch einen großen Überschuß von verdünnter Chlorkalklösung (Z., FUCHS, *B.* 26, 510). Aus Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.5) durch einen großen Überschuß von verdünnter Chlorkalklösung (Z., F., *B.* 26, 510). Aus Hexachlor-cyclohexen-(1)-dion-(3.6) durch wäbr. 10%ige Natronlauge (Z., F., A. 287, 19). Neben

Mucochlorsäure beim Kochen von Dichlorbrenzschleimsäure  $\text{HC}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}\text{O}\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \end{smallmatrix}\text{CO}_2\text{H}$  mit verdünnter

Salpetersäure (HILL, JACKSON, *Am.* 12, 43). Neben Trichlorbromfuran aus der Trichlorbrenzschleimsäure in Wasser mittels Broms (H., J., *Am.* 12, 124). Beim Kochen von Trichlorbrenzschleimsäure mit verdünnter Salpetersäure (H., J., *Am.* 12, 125). Neben Ammoniak und Tetrachlorpyrrol beim Schütteln von Pyrrol mit einer Lösung von Natriumhypochlorit (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1744). Das Imid (Syst. No. 3202) entsteht beim Kochen von

Perchlorpyrokolloktachlorid  $\text{CCl}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}\text{---}\text{CCl}_2$  (Syst. No. 3589) mit Essigsäure  $\text{CCl}_2\text{---}\text{CCl}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CCl}_2$  (Syst. No. 3589) mit Essigsäure

(C., SIL., *B.* 16, 2393). — Nadeln (aus Ligroin + Äther). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol (Z.,

F., A. 267, 20; SA., SIM., B. 38, 2588). — Schmilzt bei 119–120° unter Abspaltung von Wasser und Bildung des Anhydrids (Syst. No. 2476) (Z., F., A. 267, 20). Erwärmt man die wäbr. Lösung mit Anilin in wenig Äther auf dem Wasserbade, so erhält man Anilino-chlormaleinsäureanhydrid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C \cdot CO \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix}$  und die beiden strukturisomeren Anile dieser

Verbindung (SA., SIM., B. 38, 2594). —  $Li_2C_4O_4Cl_2$ . Nadeln; ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Äther (SA., SIM., B. 38, 2589). —  $NaC_4H_2O_4Cl_2 + H_2O$ . Nadeln (SA., SIM.). —  $Na_2C_4H_2O_4Cl_2 + H_2O$ . Weiß. Sehr leicht löslich in Wasser (SA., SIM.). —  $K_2C_4H_2O_4Cl_2$ . Krystallisiert aus heißer gesättigter Lösung beim Reiben mit einem Glasstabe in Prismen mit 1 Mol. Wasser, bei sehr allmählichem Abkühlen in lanzettförmigen Säulen mit 2 Mol. Wasser (SA., SIM.). —  $CuC_4H_2O_4Cl_2 + H_2O$ . Blaugraue Krystalle (SA., SIM.). —  $Ag_2C_4H_2O_4Cl_2$ . Nadeln (CIAMICIAN, SILBER, B. 16, 2396). Explodiert beim Erhitzen (KAUDER, J. pr. [2] 31, 5; ZINCKE, FUCHS, A. 267, 22). —  $BaC_4H_2O_4Cl_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen (Z., B. 25, 2230). —  $PbC_4H_2O_4Cl_2 + H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol) (SA., SIM.). —  $NiC_4H_2O_4Cl_2 + 2H_2O$ . Smaragdgrüne Prismen oder hellgrüne Nadelchen (SA., SIM.).

**Monomethylester**  $C_4H_4O_4Cl_2 = HO \cdot C \cdot CCl \cdot CCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Das Natriumsalz entsteht aus Dichlormaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und Natriummethylat (SA., SIM., B. 38, 2590). — Ist in freiem Zustande nicht bekannt. — Natriumsalz  $NaC_4H_3O_4Cl_2$  (SA., SIM.).

**Dimethylester**  $C_4H_4O_4Cl_2 = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot CCl \cdot CCl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Dichlormaleinsäureanhydrid und Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (KAUDER, J. pr. [2] 31, 5). — Flüssig. Kp: 225°. — Gibt mit Anilin bei 100° Dianilinomaleinsäuredimethylester (SA., SIM., B. 38, 2598).

**Monoisobutylester**  $C_6H_{10}O_4Cl_2 = HO \cdot C \cdot CCl \cdot CCl \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Dichlormaleinsäure und Isobutylalkohol mittels konz. Schwefelsäure (SALMONY, SIMONIS, B. 38, 2590). — Gelbe Flüssigkeit. Destilliert bei 168–170° unter geringer Zersetzung.

**Dichlorid**  $C_4O_4Cl_4 = ClOC \cdot CCl \cdot CCl \cdot COCl$  oder  $\begin{smallmatrix} Cl \cdot CCl \\ \diagup \diagdown \\ Cl \cdot CO \end{smallmatrix} O$ . B. Durch Einw. von Chlor auf Chlorfumar säurechlorid in Gegenwart von Eisen, neben Dichlormaleinsäureanhydrid (VANDEVELDE, C. 1900 I, 404). Aus Dichlormaleinsäureanhydrid und Phosphor-pentachlorid (V.). — Flüssig. Kp: 192–194°. Löslich in organischen Lösungsmitteln. Ist mit Wasserdämpfen flüchtig. — Wird von kochendem Wasser und kochender wäbr. Kalilauge nicht zersetzt, dagegen durch alkoholische Kalilauge.

**Monoamid**  $C_4H_4O_4NCl_2 = HO \cdot C \cdot CCl \cdot CCl \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei 2-stündigem Erhitzen von Dichlormaleinimid (Syst. No. 3202) mit wäbr. Ammoniak im Rohr auf 100° (CIAMICIAN, SILBER, B. 22, 2493). — Triklone (BUCCA, B. 22, 2494) Prismen mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt bei 175° unter Zersetzung. Leicht löslich in warmem Wasser, löslich in Äther und Alkohol, unlöslich in Benzol. —  $Ag_2C_4H_2O_4NCl_2$ . Nadelchen.

**Brommaleinsäure**  $C_4H_3O_4Br = HO \cdot C \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$ . B. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von  $\alpha \cdot \alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure aus Bernsteinsäure, Wasser und Brom bei 180° (KEKULÉ, A. Spl. 1, 352; A. 180, 1). Beim Erhitzen von  $\alpha \cdot \alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure im offenen Gefäß auf Temperaturen oberhalb 200° (FITTIG, PETRI, A. 195, 57). Bei 2–3-stündigem Kochen von 1 Tl.  $\alpha \cdot \alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure mit 20 Tln. Wasser (FL., PM., A. 195, 62). Das saure Bariumsalz entsteht neben neutralem traubensaurem Barium beim Kochen einer wäbr. Lösung von neutralem  $\alpha \cdot \alpha'$ -dibrom-bernsteinsäurem Barium (KEKULÉ, A. Spl. 1, 367). Das Anhydrid (Syst. No. 2476) entsteht beim Erhitzen von  $\alpha \cdot \alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure mit  $PCl_5$  (KIRCHHOFF, A. 280, 209) oder mit Essigsäureanhydrid (ANSCUTZ, B. 10, 1884). Brommaleinsäure bildet sich auch bei der Einw. von Chinaldin auf  $\alpha \cdot \alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure in Wasser (DUBREUIL, C. r. 137, 1065; BL. [3] 31, 919). Beim Erhitzen eines Gemisches von Fumarsäure und Maleinsäure (vgl. KEKULÉ, STROCKER, A. 223, 187) mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr auf etwa 100° erhielt CARIUS (A. 149, 284) Brommaleinsäure neben Bromfumarsäure und den beiden diastereoisomeren  $\alpha \cdot \alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäuren. Bei der Destillation von Bromfumarsäure entsteht Brommaleinsäureanhydrid (FITTIG, PETRI, A. 195, 67). Brommaleinsäure entsteht bei der Einw. von rauchender Schwefel-

säure auf Dibrombrenzschleimsäure  $HC \begin{smallmatrix} \diagup CBr \\ \diagdown \end{smallmatrix} BrC \cdot O \cdot C \cdot CO_2H$  (HILL, PALMER, Am. 10, 421). —

**Darst.** Man destilliert 50 g  $\alpha \cdot \alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure mit 25 g Phosphor-pentoxyd unter Luftdruck, destilliert die trübe übergangene Flüssigkeit nochmals über etwas  $P_2O_5$  im Vakuum und zerlegt das so erhaltene Brommaleinsäureanhydrid mit Wasser (WALDEN, B. 30, 2846).

Man kocht 1 Tl.  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure 5 Stunden mit 4 Tln. Wasser, dunstet die Lösung im Vakuum fast zur Trockne ein, filtriert den Rückstand ab und krystallisiert aus Essig-ester um (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 296).

Nadeln oder Prismen. F: 128° (FITTIG, PETRI, A. 195, 62). Schmilzt langsam erhitzt bei 136–138°, schnell erhitzt bei 140–141° (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 296). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (KEKULÉ, A. *Spl.* 1, 368). Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 381. — Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Brommaleinsäure-anhydrid (KEKULÉ, A. *Spl.* 1, 369). Bei der Elektrolyse von brommaleinsäurem Natrium entsteht an der Anode Kohlenoxyd (KE., A. 181, 87). Gibt in wäßr. Lösung bei der Reduktion durch Natriumamalgam Fumarsäure und Bernsteinsäure (FITTIG, PETRI, A. 195, 65; LOSSEN, MENDTHAL, A. 348, 318). Bei der Reduktion in wäßr. Lösung mit Zink entstehen Fumarsäure (MI., *J. pr.* [2] 52, 317) und Bernsteinsäure (LO., ME., A. 348, 317). Gibt mit Brom und Wasser Tribrombernsteinsäure (FI., PE., A. 195, 69). Geht beim Kochen mit Salzsäure (MI., *J. pr.* [2] 52, 301) oder mit verdünnter Bromwasserstoffsäure in Bromfumarsäure über (FI., PE., A. 195, 77). Bei der Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte entstehen  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure und Iso- $\alpha,\alpha'$ -dibrom-bernsteinsäure (FI., PE., A. 195, 67). Zerfällt beim 30-stündigen Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 140° in Propargylsäure, CO<sub>2</sub> und HBr (LO., ME., A. 348, 310). Bei 24-stündigem Erhitzen mit 1 Mol.-Gew.  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge auf 140° entsteht neben CO<sub>2</sub> und NaBr Propargylsäure, die unter den Versuchsbedingungen größtenteils weiter zersetzt wird (LO., ME., A. 348, 313). Die gleichen Produkte werden beim Kochen der Brommaleinsäure mit 2 Mol.-Gew.  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge erhalten (LO., ME., A. 348, 313). Bei 2-stündigem Kochen der Brommaleinsäure mit 3 Mol.-Gew.  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge entsteht neben NaBr Acetylendicarbonsäure, die unter den Versuchsbedingungen teilweise in Propargylsäure und CO<sub>2</sub> gespalten wird (LO., ME., A. 348, 314). Brommaleinsäure spaltet bei der Einw. von Kalilauge viel langsamer HBr ab als Bromfumarsäure (MI., *J. pr.* [2] 52, 308; LO., ME., A. 345, 308). Beim Kochen mit verdünnter Bariumhydroxydlösung wird Brommaleinsäure nicht verändert; beim Kochen mit überschüssiger, konzentrierter Bariumhydroxydlösung entstehen HBr, Essigsäure und Oxalsäure (CARIUS, A. 149, 270). Beim Kochen mit Kaliumhydroxyd entstehen die Säuren HO<sub>2</sub>C·CH: C(SH)·CO<sub>2</sub>H (Syst. No. 292) und S[C(CO<sub>2</sub>H):CH·CO<sub>2</sub>H]<sub>2</sub> (Syst. No. 243) (ANDREASCH, M. 18, 86). Gibt man zu einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Brommaleinsäure bei gewöhnlicher Temperatur 1 Mol.-Gew. Anilin, so scheidet sich das saure brommaleinsäure Anilin aus (MICHAEL, *Am.* 9, 185). Kocht man die wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Brommaleinsäure mit 2 Mol.-Gew. Anilin, so erhält man

$$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}\cdot\text{CO}\begin{array}{l} \diagup \text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{HC}\cdot\text{CO} \end{array}$$

(Syst. No. 3237) und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·CO·CH: C(NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CO<sub>2</sub>H (Syst. No. 1654) (MI., *Am.* 9, 185).

NaC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br. Halbkugelige, wasserfreie Krystallaggregate oder prismatische Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (LOSSEN, RIEBENSALM, A. 300, 40). — KC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br. Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 28,8 Tle. (Unterschied von saurem bromfumarsäurem Kalium) (MICHAEL, *J. pr.* [2] 52, 304). — Ag<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br. Nadeln (KEKULÉ, A. *Spl.* 1, 373; MI., *J. pr.* [2] 52, 299). Wird beim Kochen mit Wasser schneller als das bromfumarsäure Silber unter Entwicklung von Kohlendioxyd zersetzt (MI., *J. pr.* [2] 52, 311; vgl. LOSSEN, MENDTHAL, A. 348, 316). — CaC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br + 2 H<sub>2</sub>O. Warzen. Verliert über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser. Wird bei 150° wasserfrei (KE., A. *Spl.* 1, 373). — CaC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br + Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br + 4 H<sub>2</sub>O (KE., A. *Spl.* 1, 375). — Ba(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br)<sub>2</sub>. Warzen (KE., A. *Spl.* 1, 368, 371). — BaC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br + 2½ H<sub>2</sub>O. Krystallpulver. 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 1,74 Tle. wasserfreies Salz (WISLICENUS, A. 246, 56). — PbC<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br + ½ H<sub>2</sub>O (?) (KE., A. 180, 10; LO., ME., A. 300, 37).

Dimethylester C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Br = CH<sub>3</sub>·O·C·CH: CBr·CO<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Aus Brommaleinsäure und Methylalkohol mittels HCl (BUCHNER, A. 284, 224). Aus dem brommaleinsäurem Silber und Methyljodid, das kein freies Jod enthalten darf (ANSCHÜTZ, B. 12, 2284). — Kp: 237–238°; Kp<sub>30–40</sub>: 126–129° (A.). — Geht beim Erwärmen mit Jod in Bromfumarsäuredimethylester über (A.).

Diäthylester C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Br = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O·C·CH: CBr·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus Brommaleinsäure und absolutem Alkohol mittels HCl (SCHACHERL, A. 229, 91; vgl. BUCHNER, A. 284, 223). Aus brommaleinsäurem Silber und Äthyljodid, das kein freies Jod enthalten darf (ANSCHÜTZ, B. 12, 2284). Aus  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure-diäthylester durch einen Überschuß von Chinolin, Chinaldin oder Pyridin (DUBREUIL, C. r. 139, 871). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf 1 Mol.-Gew.  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure-diäthylester in absolut-alkoholischer Lösung (PUM, M. 9, 446). — Kp: 256°; Kp<sub>30–40</sub>: 143° (A.); Kp<sub>12</sub>: 140° (D.). D<sub>4</sub><sup>15</sup>: 1,4095 (A.). — Gibt mit Natriummalonsäurediäthylester in absolutem Alkohol den Tetraäthylester der Cyclopropan-cis-1.2-trans-1.3-tetracarbonsäure (Syst. No. 1022) (SCHACHERL, A. 229, 91; BUCHNER, A. 284, 223).

Di-akt.-amylester (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{14}H_{28}O_4Br = C_5H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH: CBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_5H_9$ . B. Aus Brommaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476), linksdrehendem Amylalkohol und wenig konz. Schwefelsäure (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 381). —  $Kp_{12}$ : 175–177° (korrr.).  $D_4^{20}$ : 1,1561.  $n_D^{20}$ : 1,4712.  $[\alpha]_D^{20}$ : +4,58°.

Dibromid  $C_4H_2O_4Br_2 = BrOC \cdot CH: CBr \cdot COBr$ . B. Bei der Einw. von etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Brom auf Dibrombrenzschleimsäure  $\begin{matrix} HC & & CBr \\ | & & | \\ BrC & -O- & C \cdot CO_2H \end{matrix}$  in Wasser (HILL, SANGER, B. 17, 1761; A. 232, 80) oder in verdünnter Sodalösung (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 278). — Nadeln (aus Ligroin). F: 55–56° (H., S.).  $Kp_{17}$ : 124–125° (H., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in kaltem Ligroin (H., S.). — Mit verdünnter Kalilauge entsteht Brommaleinsäure (H., S.). Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht das Lacton der  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -oxy-crotonsäure  $\begin{matrix} HC & & CBr \\ | & & | \\ H_2C & -O- & CO \end{matrix}$  (H., C.).

Diamid  $C_4H_4O_4N_2Br = H_2N \cdot CO \cdot CH: CBr \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Einleiten von Ammoniak in eine stark abgekühlte Lösung von Brommaleinsäureimid (Syst. No. 3202) in Alkohol (KISIELINSKI, *J.* 1877, 706). — F: 168–175°.

Chlorbrommaleinsäure  $C_4H_3O_4ClBr = HO_2C \cdot CCl: CBr \cdot CO_2H$ . B. Das Anhydrid (Syst. No. 2476) entsteht, wenn man Chlorfumarsäurechlorid mit Brom und Eisen auf 80° erwärmt und das Reaktionsprodukt destilliert; durch Lösen des Anhydrids in Wasser erhält man eine Lösung der Säure (VANDEVELDE, *Bulletins de l'académie royale des sciences, des lett. et des beaux-arts de Belgique* [3] 29, 613). —  $Ag_2C_4O_4ClBr$ . Weißer Niederschlag. Explodiert beim Erhitzen. —  $BaC_4O_4ClBr$ . Blättchen.

Diäthylester  $C_8H_{10}O_4ClBr = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CCl: CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Chlorbrommaleinsäureanhydrid und absolutem Alkohol mittels konz. Schwefelsäure (VANDEVELDE, *Bulletins de l'académie royale des sciences, des lett. et des beaux-arts de Belgique* [3] 29, 620). —  $Kp$ : 254°.

Dibrommaleinsäure  $C_4H_2O_4Br_2 = HO_2C \cdot CBr: CBr \cdot CO_2H$ . B. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser bei 180° (KÉKULÉ, *A. Spl.* 1, 352; A. 130, 1). Aus Tribrombernsteinsäure durch 3 Mol.-Gew. Alkali (LOSSEN, BERGAU, A. 348, 267) oder in konz. wäßr. Lösung durch Ammoniakdampf (L., B., A. 348, 269). Aus Tribrombernsteinsäure beim Kochen mit Benzol (L., B., A. 348, 271). Neben Dibromfumarsäure bei der Einw. von Brom auf Acetylenedicarbonsäure in Wasser (WISLICENUS, A. 246, 69; MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 213; LO., TREIBICH, A. 348, 324). Beim Erhitzen von Mucobromsäure mit Brom und Wasser auf 140–150°, neben anderen Produkten (HILL, B. 13, 734; vgl. LEMPRICHT, A. 165, 294). Beim Kochen von Mucobromsäure mit verdünnter Salpetersäure (HILL, B. 13, 738). Bei der Einw. von Silberoxyd auf Mucobromsäure in Wasser (HILL, B. 13, 738; vgl. SCHMELZ, BEILSTEIN, A. Spl. 3, 283). Aus Tetrabromthiophen durch konz. Salpetersäure (D: 1,52) bei –18° oder durch rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur (ANGELI, CIAMICIAN, B. 24, 76). Neben Mucobromsäure bei der Einw. von Brom auf Brenzschleimsäure in Wasser (JACKSON, HILL, B. 11, 1671; HILL, B. 13, 738 Anm. 1). Beim Erwärmen von Dibrom-

brenzschleimsäure  $\begin{matrix} BrC & & CBr \\ | & & | \\ HC & -O- & C \cdot CO_2H \end{matrix}$  mit verdünnter Salpetersäure (HILL, SANGER, A. 232, 89).

Bei der Einw. von verdünnter Salpetersäure auf Tribrombrenzschleimsäure (H., S., A. 232, 97). Entsteht neben Dibrommaleinimid (Syst. No. 3202) in geringer Menge bei der Einw. von Brom in Natronlauge auf Pyrtol (CIAMICIAN, SILBER, B. 18, 1764). Beim Erwärmen von  $\beta, \beta'$ -Dibrom- $\alpha$ - $\alpha'$ -dinitro-pyrtol mit konz. Schwefelsäure (CL., ST., B. 20, 2599). — *Darat*. Man übergießt 50 g trockene Mucobromsäure in einem Erlenmeyer-Kolben mit 50 ccm rauchender Salpetersäure (D: 1,52), stülpt über den Kolben ein fest anschließendes Gefäß und läßt das Reaktionsgemisch mehrere Tage an einem kühlen Ort unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit stehen; nach einer Woche saugt man den Krystallbrei ab, preßt ihn auf Ton und trocknet ihn im Vakuumexsiccator (SALMONT, SIMONTS, B. 38, 2583).

Nadeln (aus Äther oder aus ätherhaltigem Chloroform). F: 123,25° (CIAMICIAN, SILBER, B. 17, 558, 123,5° (SAL., SIM., B. 38, 2584). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin (HILL, B. 13, 735; SAL., SIM., B. 38, 2584). — Geht schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise in das Anhydrid (Syst. No. 2476) über (HILL, B. 13, 735). Die wäßr. oder alkoholische Lösung gibt mit Anilinwasser keine sichtbare Reaktion (SAL., SIM., B. 38, 2584). Beim Zusammenbringen von Dibrommaleinsäure und Anilin in Alkohol unter Kühlung entsteht dibrommaleinsäures Anilin (SAL., SIM., B. 38, 2591). Erwärmt man die Säure mit Anilin

und viel Wasser auf dem Wasserbade, so erhält man Anilino-brommaleinsäureanhydrid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C \cdot CO \cdot O$  (Syst. No. 3237) und die beiden strukturisomeren Anile dieser Verbindung (SAL., SIM., B. 38, 2592).

$K_2C_4O_4Br_2 + H_2O$ . Weißer Niederschlag. Leicht löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol und Alkohol, schwer löslich in Äther (SAL., SIM., B. 38, 2585). —  $KNaC_4O_4Br_2$  (SAL., SIM.). —  $Ag_2C_4O_4Br_2$ . Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser (KEKULÉ, A. 130, 4). Explodiert beim Erhitzen und detoniert durch Schlag (KE.). Gibt beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf  $150^\circ$  Kohlendioxyd, Silberbromid und Essigsäure (HENDRIXSON, Am. 12, 327). —  $BaC_4O_4Br_2$ . Tafeln mit 2 Mol. Wasser (aus Wasser) (HILL, B. 13, 735). Blättchen mit 3 Mol. Wasser (aus Wasser + Alkohol) (WISLICENUS, A. 246, 60). 100 Tle. einer bei  $19^\circ$  gesättigten wäBr. Lösung enthalten 5,66 Tle. wasserfreies Salz (HILL). 100 Tle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  5,5 Tle. wasserfreies Salz (WIS.). —  $PbC_4O_4Br_2 + H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol) (KE., A. 130, 5). Explodiert beim Erhitzen (KE.). 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei  $17^\circ$  in 721 Tln. Wasser (MICHAEL, J. pr. [2] 46, 215). —  $CoC_4O_4Br_2 + 2H_2O$ . Rosenrote Prismen (SAL., SIM., B. 38, 2585).

**Dimethylester**  $C_6H_5O_4Br_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CBr \cdot CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Acetylendicarbonsäuredimethylester und Brom in Chloroform (PUM, M. 9, 451). Aus Dibrommaleinsäure, Natriummethylat und Dimethylsulfat (SALMONY, SIMONIS, B. 38, 2587). Aus dibrommaleinsäurem Silber und Methyljodid unter Kühlung (SAL., SIM., B. 38, 2587). Aus Dibrommaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) und Methylalkohol mit HCl (SAL., SIM., B. 38, 2587). — Flüssig.  $Kp_{20}$ :  $158^\circ$  (PUM; SAL., SIM.). — Gibt mit Anilin bei  $100^\circ$  Dianilinomaleinsäuredimethylester (SAL., SIM., B. 38, 2598).

**Monoäthylester**  $C_6H_5O_4Br_2 = HO_2C \cdot CBr \cdot CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kochen von Dibrommaleinsäure mit Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure (SALMONY, SIMONIS, B. 38, 2586). — Nadeln (aus Ligroin). F:  $100^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. — Zersetzt sich beim Erwärmen auf  $100-130^\circ$  unter 50 mm Druck in Alkohol und Dibrommaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476).

**Diäthylester**  $C_8H_{10}O_4Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CBr \cdot CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Acetylendicarbonsäurediäthylester in Chloroform (PUM, M. 9, 449). Neben Dibromfumarsäurediäthylester aus Acetylendicarbonsäurediäthylester und Brom in  $CCl_4$  bei  $-17^\circ$  im Sonnenlicht (MICHAEL, J. pr. [2] 46, 224; vgl. RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 76, 962). Aus dibrommaleinsäurem Silber und Äthyljodid im geschlossenen Rohr bei  $100^\circ$  (MICHAEL, J. pr. [2] 46, 229). — Flüssig. Siedet bei  $170-175^\circ$  unter 15 mm Druck mit geringer Zersetzung (PUM);  $Kp_{20}$ :  $162-164^\circ$  (MICH.);  $Kp_{11}$ :  $155-157^\circ$  (R., C.).  $D_{25}^{25}$ : 1,6978 (R., C.). — Verwandelt Natriummalonsäurediäthylester in Äthantetracarbonsäure-tetraäthylester (R., C.).

**Monopropylester**  $C_7H_8O_4Br_2 = HO_2C \cdot CBr \cdot CBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von Dibrommaleinsäure mit Propylalkohol und konz. Schwefelsäure (SALMONY, SIMONIS, B. 38, 2586). — Öl, das im Gemisch von fester Kohlensäure und Äther zu einer glasigen Masse erstarrt. Läßt sich unter 15 mm Druck unzersetzt destillieren.

**Di-tert.-butylester**  $C_{12}H_{18}O_4Br_2 = (CH_3)_3C \cdot O_2C \cdot CBr \cdot CBr \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_3$ . B. Aus dibrommaleinsäurem Silber und tert.-Butylchlorid bei  $40-50^\circ$  (SALMONY, SIMONIS, B. 38, 2588). — Dickes, scharf riechendes Öl.

**Monoisoamylester**  $C_9H_{12}O_4Br_2 = HO_2C \cdot CBr \cdot CBr \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . B. Beim Kochen von Dibrommaleinsäure mit Isoamylalkohol und etwas konz. Schwefelsäure (SALMONY, SIMONIS, B. 38, 2586). — Flüssig. Siedet bei  $200-210^\circ$  unter geringer Zersetzung. Läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren.

**Diisoamylester**  $C_{14}H_{22}O_4Br_2 = C_5H_{11} \cdot O_2C \cdot CBr \cdot CBr \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . B. Beim Erwärmen von dibrommaleinsäurem Silber mit Isoamyljodid (SAL., SIM., B. 38, 2588). — Öl.  $Kp$ :  $320^\circ$ .

**Diallylester**  $C_{10}H_{10}O_4Br_2 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CBr \cdot CBr \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . B. Aus dibrommaleinsäurem Silber und Allyljodid in wasserfreiem Äther bei  $-15^\circ$  (SAL., SIM., B. 38, 2587). — Orangefarbiges Öl. — Zersetzt sich bei  $100^\circ$ , sowie beim Destillieren im Vakuum.

**Jodmaleinsäure**  $C_4H_3O_4I = HO_2C \cdot CH \cdot CI \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt Jodfumarsäure mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade und zerlegt das Reaktionsprodukt durch Eis (THIELE, PETER, A. 369, 123). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F:  $153-154^\circ$ . — Reagiert langsamer mit sodaalkalischer Kaliumpermanganatlösung als Jodfumarsäure.

**Nitromaleinsäure-monomethylester**  $C_5H_7O_6N = HO_2C \cdot CH \cdot C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von Mucobromsäuremethylester mit Kalium-

nitrit in Alkohol (HILL, BLACK, *Am.* 32, 233). — Nur in Form seines Kaliumsalzes bekannt. — Kaliumsalz  $KC_2H_3O_2N$ . Gleicht in seinen Eigenschaften dem Kaliumsalz des Nitromaleinsäureäthylesters. Gibt bei der Einw. von Brom und Wasser Glyoxylsäure.

Nitromaleinsäure-monoäthylester  $C_4H_5O_3N = HO_2C \cdot CH : C(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln des Mucobromsäureäthylesters mit Kaliumnitrit in Alkohol (HILL, SANGER, *B.* 15, 1910; HILL, BLACK, *Am.* 32, 232). — Nur in Form seines Kaliumsalzes bekannt. — Kaliumsalz  $KC_4H_5O_3N$ . Prismen. 1 Tl. löst sich in 21,6 Tln. Wasser von 16° (H., B.). Bei der Einw. von Brom und Wasser entstehen Glyoxylsäure, Dibromnitromethan und Kohlensäure (H., B.). Bei der Einw. von Barytwasser entsteht ein basisches Bariumsalz der Nitropfelsäure (H., B.).

Nitromaleinsäure-monoamid  $C_4H_5O_3N_2 = HO_2C \cdot CH : C(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Das Ammonium- und das Kaliumsalz entstehen beim Lösen des Kaliumsalzes des Nitromaleinsäuremonoäthylesters in wäßr. Ammoniak (HILL, BLACK, *Am.* 32, 235). — Nur in Form von Salzen bekannt. —  $NH_4C_4H_5O_3N_2$ . Nadeln. —  $KC_4H_5O_3N_2$ . Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $AgC_4H_5O_3N_2$ . Krystalle.

## 2. Methylsäure-propensäure, Äthylen- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure. Methylenmalonsäure $C_4H_4O_4 = CH_2 : C(CO_2H)_2$ .

Diäthylester  $C_6H_{10}O_4 = CH_2 : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei vorsichtiger Destillation von Paramethylenmalonsäurediäthylester (s. u.) (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 73, 341; vgl. ZELINSKY, *B.* 22, 3299). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp: 208–210° (H., P.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (H., P.). — Addiert Brom (H., P.). Polymerisiert sich freiwillig zu Metamethylenmalonsäurediäthylester (s. u.) (H., P.). — Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge entsteht cis-Cyclobutandicarbonsäure-(1.3) (BOTTOMLEY, P., *Soc.* 77, 308). Liefert mit Ammoniak Hexamethylenetetramin und Malonsäurediamid (KOETZ, *J. pr.* [2] 75, 506).

Metamethylenmalonsäurediäthylester  $(C_6H_{10}O_4)_x$ . B. Aus Methylenmalonsäureester beim Stehen (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 73, 341). — Harte, hornartige, durchsichtige Masse. Sehr wenig löslich. Sintert bei 225°. Zersetzt sich bei 240–250° (H., P.). Geht beim Destillieren unter 32 mm Druck in die monomolekulare Modifikation über (BOTTOMLEY, P., *Soc.* 77, 308).

Paramethylenmalonsäurediäthylester  $(C_6H_{10}O_4)_x$ . B. Aus Natriummalonsäurediäthylester und Methylenejodid entsteht ein öliges Reaktionsprodukt, das sich mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigt; wird es unter vermindertem Druck (120–130 mm) destilliert, so erstarrt der bis 235° übergehende Anteil zu Paramethylenmalonsäureester, während der höher siedende Anteil aus flüssigen polymeren Modifikationen des Methylenmalonsäureesters (Kp<sub>100</sub>: 280–300°) besteht (ZELINSKY, *B.* 22, 3295). Durch Einw. von Diäthylamin auf ein Gemenge von Formaldehyd und Malonsäureester, neben anderen Produkten (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 73, 333, 340; BOTTOMLEY, P., *Soc.* 77, 306; KOMPPA, *C.* 1898 II, 1169). Bei der Behandlung von Pentan- $\alpha,\gamma,\gamma,\alpha,\alpha$ -hexacarbonsäurehexaäthylester mit Natriumäthylat und Methylenejodid (B., P., *Soc.* 77, 301). — Krystallpulver. F: 154–156° (B., P., *Soc.* 77, 306). Unlöslich in Wasser (Z., *B.* 22, 3296); sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol, ziemlich löslich in warmem Eisessig (H., P., *Soc.* 73, 341). — Geht bei der Destillation in den monomolekularen Methylenmalonsäurediäthylester (s. o.) über (H., P., *Soc.* 73, 341; vgl. TANATAR, *A.* 273, 48). — Gibt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge cis-Cyclobutandicarbonsäure-(1.3) (H., P., *Soc.* 73, 343).

## 2. Dicarbonsäuren $C_5H_4O_4$ .

1. Pentendisäure, Propylen- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure, Glutaconsäure  $C_5H_4O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . <sup>a</sup> <sup>b</sup> <sup>c</sup> <sup>d</sup> <sup>e</sup> <sup>f</sup> <sup>g</sup> <sup>h</sup> <sup>i</sup> <sup>j</sup> <sup>k</sup> <sup>l</sup> <sup>m</sup> <sup>n</sup> <sup>o</sup> <sup>p</sup> <sup>q</sup> <sup>r</sup> <sup>s</sup> <sup>t</sup> <sup>u</sup> <sup>v</sup> <sup>w</sup> <sup>x</sup> <sup>y</sup> <sup>z</sup> <sup>aa</sup> <sup>ab</sup> <sup>ac</sup> <sup>ad</sup> <sup>ae</sup> <sup>af</sup> <sup>ag</sup> <sup>ah</sup> <sup>ai</sup> <sup>aj</sup> <sup>ak</sup> <sup>al</sup> <sup>am</sup> <sup>an</sup> <sup>ao</sup> <sup>ap</sup> <sup>aq</sup> <sup>ar</sup> <sup>as</sup> <sup>at</sup> <sup>au</sup> <sup>av</sup> <sup>aw</sup> <sup>ax</sup> <sup>ay</sup> <sup>az</sup> <sup>ba</sup> <sup>bb</sup> <sup>bc</sup> <sup>bd</sup> <sup>be</sup> <sup>bf</sup> <sup>bg</sup> <sup>bh</sup> <sup>bi</sup> <sup>bj</sup> <sup>bk</sup> <sup>bl</sup> <sup>bm</sup> <sup>bn</sup> <sup>bo</sup> <sup>bp</sup> <sup>bq</sup> <sup>br</sup> <sup>bs</sup> <sup>bt</sup> <sup>bu</sup> <sup>bv</sup> <sup>bw</sup> <sup>bx</sup> <sup>by</sup> <sup>bz</sup> <sup>ca</sup> <sup>cb</sup> <sup>cc</sup> <sup>cd</sup> <sup>ce</sup> <sup>cf</sup> <sup>cg</sup> <sup>ch</sup> <sup>ci</sup> <sup>cj</sup> <sup>ck</sup> <sup>cl</sup> <sup>cm</sup> <sup>cn</sup> <sup>co</sup> <sup>cp</sup> <sup>cq</sup> <sup>cr</sup> <sup>cs</sup> <sup>ct</sup> <sup>cu</sup> <sup>cv</sup> <sup>cw</sup> <sup>cx</sup> <sup>cy</sup> <sup>cz</sup> <sup>da</sup> <sup>db</sup> <sup>dc</sup> <sup>dd</sup> <sup>de</sup> <sup>df</sup> <sup>dg</sup> <sup>dh</sup> <sup>di</sup> <sup>dj</sup> <sup>dk</sup> <sup>dl</sup> <sup>dm</sup> <sup>dn</sup> <sup>do</sup> <sup>dp</sup> <sup>dq</sup> <sup>dr</sup> <sup>ds</sup> <sup>dt</sup> <sup>du</sup> <sup>dv</sup> <sup>dw</sup> <sup>dx</sup> <sup>dy</sup> <sup>dz</sup> <sup>ea</sup> <sup>eb</sup> <sup>ec</sup> <sup>ed</sup> <sup>ee</sup> <sup>ef</sup> <sup>eg</sup> <sup>eh</sup> <sup>ei</sup> <sup>ej</sup> <sup>ek</sup> <sup>el</sup> <sup>em</sup> <sup>en</sup> <sup>eo</sup> <sup>ep</sup> <sup>eq</sup> <sup>er</sup> <sup>es</sup> <sup>et</sup> <sup>eu</sup> <sup>ev</sup> <sup>ew</sup> <sup>ex</sup> <sup>ey</sup> <sup>ez</sup> <sup>fa</sup> <sup>fb</sup> <sup>fc</sup> <sup>fd</sup> <sup>fe</sup> <sup>ff</sup> <sup>fg</sup> <sup>fh</sup> <sup>fi</sup> <sup>fj</sup> <sup>fk</sup> <sup>fl</sup> <sup>fm</sup> <sup>fn</sup> <sup>fo</sup> <sup>fp</sup> <sup>fq</sup> <sup>fr</sup> <sup>fs</sup> <sup>ft</sup> <sup>fu</sup> <sup>fv</sup> <sup>fw</sup> <sup>fx</sup> <sup>fy</sup> <sup>fz</sup> <sup>ga</sup> <sup>gb</sup> <sup>gc</sup> <sup>gd</sup> <sup>ge</sup> <sup>gf</sup> <sup>gg</sup> <sup>gh</sup> <sup>gi</sup> <sup>gj</sup> <sup>gk</sup> <sup>gl</sup> <sup>gm</sup> <sup>gn</sup> <sup>go</sup> <sup>gp</sup> <sup>gq</sup> <sup>gr</sup> <sup>gs</sup> <sup>gt</sup> <sup>gu</sup> <sup>gv</sup> <sup>gw</sup> <sup>gx</sup> <sup>gy</sup> <sup>gz</sup> <sup>ha</sup> <sup>hb</sup> <sup>hc</sup> <sup>hd</sup> <sup>he</sup> <sup>hf</sup> <sup>hg</sup> <sup>hh</sup> <sup>hi</sup> <sup>hj</sup> <sup>hk</sup> <sup>hl</sup> <sup>hm</sup> <sup>hn</sup> <sup>ho</sup> <sup>hp</sup> <sup>hq</sup> <sup>hr</sup> <sup>hs</sup> <sup>ht</sup> <sup>hu</sup> <sup>hv</sup> <sup>hw</sup> <sup>hx</sup> <sup>hy</sup> <sup>hz</sup> <sup>ia</sup> <sup>ib</sup> <sup>ic</sup> <sup>id</sup> <sup>ie</sup> <sup>if</sup> <sup>ig</sup> <sup>ih</sup> <sup>ii</sup> <sup>ij</sup> <sup>ik</sup> <sup>il</sup> <sup>im</sup> <sup>in</sup> <sup>io</sup> <sup>ip</sup> <sup>iq</sup> <sup>ir</sup> <sup>is</sup> <sup>it</sup> <sup>iu</sup> <sup>iv</sup> <sup>iw</sup> <sup>ix</sup> <sup>iy</sup> <sup>iz</sup> <sup>ja</sup> <sup>jb</sup> <sup>jc</sup> <sup>jd</sup> <sup>je</sup> <sup>jf</sup> <sup>jj</sup> <sup>jk</sup> <sup>jl</sup> <sup>jm</sup> <sup>jn</sup> <sup>jo</sup> <sup>jp</sup> <sup>jq</sup> <sup>jr</sup> <sup>js</sup> <sup>jt</sup> <sup>ju</sup> <sup>jv</sup> <sup>jw</sup> <sup>jx</sup> <sup>ja</sup> <sup>jb</sup> <sup>jc</sup> <sup>jd</sup> <sup>je</sup> <sup>jf</sup> <sup>jj</sup> <sup>jk</sup> <sup>jl</sup> <sup>jm</sup> <sup>jn</sup> <sup>jo</sup> <sup>jp</sup> <sup>jq</sup> <sup>jr</sup> <sup>js</sup> <sup>jt</sup> <sup>ju</sup> <sup>jv</sup> <sup>jw</sup> <sup>jx</sup> <sup>ka</sup> <sup>kb</sup> <sup>kc</sup> <sup>kd</sup> <sup>ke</sup> <sup>kf</sup> <sup>kg</sup> <sup>kh</sup> <sup>ki</sup> <sup>kj</sup> <sup>kl</sup> <sup>km</sup> <sup>kn</sup> <sup>ko</sup> <sup>kp</sup> <sup>kq</sup> <sup>kr</sup> <sup>ks</sup> <sup>kt</sup> <sup>ku</sup> <sup>kv</sup> <sup>kx</sup> <sup>ky</sup> <sup>kz</sup> <sup>la</sup> <sup>lb</sup> <sup>lc</sup> <sup>ld</sup> <sup>le</sup> <sup>lf</sup> <sup>lg</sup> <sup>lh</sup> <sup>li</sup> <sup>lj</sup> <sup>lk</sup> <sup>ll</sup> <sup>lm</sup> <sup>ln</sup> <sup>lo</sup> <sup>lp</sup> <sup>lq</sup> <sup>lr</sup> <sup>ls</sup> <sup>lt</sup> <sup>lu</sup> <sup>lv</sup> <sup>lw</sup> <sup>lx</sup> <sup>ly</sup> <sup>lz</sup> <sup>ma</sup> <sup>mb</sup> <sup>mc</sup> <sup>md</sup> <sup>me</sup> <sup>mf</sup> <sup>mg</sup> <sup>mh</sup> <sup>mi</sup> <sup>mj</sup> <sup>mk</sup> <sup>ml</sup> <sup>mm</sup> <sup>mn</sup> <sup>mo</sup> <sup>mp</sup> <sup>mq</sup> <sup>mr</sup> <sup>ms</sup> <sup>mt</sup> <sup>mu</sup> <sup>mv</sup> <sup>mw</sup> <sup>mx</sup> <sup>my</sup> <sup>mz</sup> <sup>na</sup> <sup>nb</sup> <sup>nc</sup> <sup>nd</sup> <sup>ne</sup> <sup>nf</sup> <sup>ng</sup> <sup>nh</sup> <sup>ni</sup> <sup>nj</sup> <sup>nk</sup> <sup>nl</sup> <sup>nm</sup> <sup>nn</sup> <sup>no</sup> <sup>np</sup> <sup>nq</sup> <sup>nr</sup> <sup>ns</sup> <sup>nt</sup> <sup>nu</sup> <sup>nv</sup> <sup>nw</sup> <sup>nx</sup> <sup>ny</sup> <sup>nz</sup> <sup>oa</sup> <sup>ob</sup> <sup>oc</sup> <sup>od</sup> <sup>oe</sup> <sup>of</sup> <sup>og</sup> <sup>oh</sup> <sup>oi</sup> <sup>oj</sup> <sup>ok</sup> <sup>ol</sup> <sup>om</sup> <sup>on</sup> <sup>oo</sup> <sup>op</sup> <sup>oq</sup> <sup>or</sup> <sup>os</sup> <sup>ot</sup> <sup>ou</sup> <sup>ov</sup> <sup>ow</sup> <sup>ox</sup> <sup>oy</sup> <sup>oz</sup> <sup>pa</sup> <sup>pb</sup> <sup>pc</sup> <sup>pd</sup> <sup>pe</sup> <sup>pf</sup> <sup>pg</sup> <sup>ph</sup> <sup>pi</sup> <sup>pj</sup> <sup>pk</sup> <sup>pl</sup> <sup>pm</sup> <sup>pn</sup> <sup>po</sup> <sup>pp</sup> <sup>pq</sup> <sup>pr</sup> <sup>ps</sup> <sup>pt</sup> <sup>pu</sup> <sup>pv</sup> <sup>pw</sup> <sup>px</sup> <sup>py</sup> <sup>pz</sup> <sup>qa</sup> <sup>qb</sup> <sup>qc</sup> <sup>qd</sup> <sup>qe</sup> <sup>qf</sup> <sup>qg</sup> <sup>qh</sup> <sup>qi</sup> <sup>qj</sup> <sup>qk</sup> <sup>ql</sup> <sup>qm</sup> <sup>qn</sup> <sup>qo</sup> <sup>qp</sup> <sup>qq</sup> <sup>qr</sup> <sup>qs</sup> <sup>qt</sup> <sup>qu</sup> <sup>qv</sup> <sup>qw</sup> <sup>qx</sup> <sup>qy</sup> <sup>qz</sup> <sup>ra</sup> <sup>rb</sup> <sup>rc</sup> <sup>rd</sup> <sup>re</sup> <sup>rf</sup> <sup>rg</sup> <sup>rh</sup> <sup>ri</sup> <sup>rj</sup> <sup>rk</sup> <sup>rl</sup> <sup>rm</sup> <sup>rn</sup> <sup>ro</sup> <sup>rp</sup> <sup>rq</sup> <sup>rr</sup> <sup>rs</sup> <sup>rt</sup> <sup>ru</sup> <sup>rv</sup> <sup>rw</sup> <sup>rx</sup> <sup>ry</sup> <sup>rz</sup> <sup>sa</sup> <sup>sb</sup> <sup>sc</sup> <sup>sd</sup> <sup>se</sup> <sup>sf</sup> <sup>sg</sup> <sup>sh</sup> <sup>si</sup> <sup>sj</sup> <sup>sk</sup> <sup>sl</sup> <sup>sm</sup> <sup>sn</sup> <sup>so</sup> <sup>sp</sup> <sup>sq</sup> <sup>sr</sup> <sup>ss</sup> <sup>st</sup> <sup>su</sup> <sup>sv</sup> <sup>sw</sup> <sup>sx</sup> <sup>sy</sup> <sup>sz</sup> <sup>ta</sup> <sup>tb</sup> <sup>tc</sup> <sup>td</sup> <sup>te</sup> <sup>tf</sup> <sup>tg</sup> <sup>th</sup> <sup>ti</sup> <sup>tj</sup> <sup>tk</sup> <sup>tl</sup> <sup>tm</sup> <sup>tn</sup> <sup>to</sup> <sup>tp</sup> <sup>tq</sup> <sup>tr</sup> <sup>ts</sup> <sup>tt</sup> <sup>tu</sup> <sup>tv</sup> <sup>tw</sup> <sup>tx</sup> <sup>ty</sup> <sup>tz</sup> <sup>ua</sup> <sup>ub</sup> <sup>uc</sup> <sup>ud</sup> <sup>ue</sup> <sup>uf</sup> <sup>ug</sup> <sup>uh</sup> <sup>ui</sup> <sup>uj</sup> <sup>uk</sup> <sup>ul</sup> <sup>um</sup> <sup>un</sup> <sup>uo</sup> <sup>up</sup> <sup>uq</sup> <sup>ur</sup> <sup>us</sup> <sup>ut</sup> <sup>uu</sup> <sup>uv</sup> <sup>uw</sup> <sup>ux</sup> <sup>uy</sup> <sup>uz</sup> <sup>va</sup> <sup>vb</sup> <sup>vc</sup> <sup>vd</sup> <sup>ve</sup> <sup>vf</sup> <sup>vg</sup> <sup>vh</sup> <sup>vi</sup> <sup>vj</sup> <sup>vk</sup> <sup>vl</sup> <sup>vm</sup> <sup>vn</sup> <sup>vo</sup> <sup>vp</sup> <sup>vq</sup> <sup>vr</sup> <sup>vs</sup> <sup>vt</sup> <sup>vu</sup> <sup>vv</sup> <sup>vw</sup> <sup>vx</sup> <sup>vy</sup> <sup>vz</sup> <sup>wa</sup> <sup>wb</sup> <sup>wc</sup> <sup>wd</sup> <sup>we</sup> <sup>wf</sup> <sup>wg</sup> <sup>wh</sup> <sup>wi</sup> <sup>wj</sup> <sup>wk</sup> <sup>wl</sup> <sup>wm</sup> <sup>wn</sup> <sup>wo</sup> <sup>wp</sup> <sup>wq</sup> <sup>wr</sup> <sup>ws</sup> <sup>wt</sup> <sup>wu</sup> <sup>wv</sup> <sup>ww</sup> <sup>wx</sup> <sup>wy</sup> <sup>wz</sup> <sup>xa</sup> <sup>xb</sup> <sup>xc</sup> <sup>xd</sup> <sup>xe</sup> <sup>xf</sup> <sup>xg</sup> <sup>xh</sup> <sup>xi</sup> <sup>xj</sup> <sup>xk</sup> <sup>xl</sup> <sup>xm</sup> <sup>xn</sup> <sup>xo</sup> <sup>xp</sup> <sup>xq</sup> <sup>xr</sup> <sup>xs</sup> <sup>xt</sup> <sup>xu</sup> <sup>xv</sup> <sup>xw</sup> <sup>xx</sup> <sup>xy</sup> <sup>xz</sup> <sup>ya</sup> <sup>yb</sup> <sup>yc</sup> <sup>yd</sup> <sup>ye</sup> <sup>yf</sup> <sup>yg</sup> <sup>yh</sup> <sup>yi</sup> <sup>yj</sup> <sup>yk</sup> <sup>yl</sup> <sup>ym</sup> <sup>yn</sup> <sup>yo</sup> <sup>yp</sup> <sup>yq</sup> <sup>yr</sup> <sup>ys</sup> <sup>yt</sup> <sup>yu</sup> <sup>yv</sup> <sup>yw</sup> <sup>yx</sup> <sup>yy</sup> <sup>yz</sup> <sup>za</sup> <sup>zb</sup> <sup>zc</sup> <sup>zd</sup> <sup>ze</sup> <sup>zf</sup> <sup>zg</sup> <sup>zh</sup> <sup>zi</sup> <sup>zj</sup> <sup>zk</sup> <sup>zl</sup> <sup>zm</sup> <sup>zn</sup> <sup>zo</sup> <sup>zp</sup> <sup>zq</sup> <sup>zr</sup> <sup>zs</sup> <sup>zt</sup> <sup>zu</sup> <sup>zv</sup> <sup>zw</sup> <sup>zx</sup> <sup>zy</sup> <sup>zz</sup> <sup>aa</sup> <sup>ab</sup> <sup>ac</sup> <sup>ad</sup> <sup>ae</sup> <sup>af</sup> <sup>ag</sup> <sup>ah</sup> <sup>ai</sup> <sup>aj</sup> <sup>ak</sup> <sup>al</sup> <sup>am</sup> <sup>an</sup> <sup>ao</sup> <sup>ap</sup> <sup>aq</sup> <sup>ar</sup> <sup>as</sup> <sup>at</sup> <sup>au</sup> <sup>av</sup> <sup>aw</sup> <sup>ax</sup> <sup>ay</sup> <sup>az</sup> <sup>ba</sup> <sup>bb</sup> <sup>bc</sup> <sup>bd</sup> <sup>be</sup> <sup>bf</sup> <sup>bg</sup> <sup>bh</sup> <sup>bi</sup> <sup>bj</sup> <sup>bk</sup> <sup>bl</sup> <sup>bm</sup> <sup>bn</sup> <sup>bo</sup> <sup>bp</sup> <sup>bq</sup> <sup>br</sup> <sup>bs</sup> <sup>bt</sup> <sup>bu</sup> <sup>bv</sup> <sup>bw</sup> <sup>bx</sup> <sup>by</sup> <sup>bz</sup> <sup>ca</sup> <sup>cb</sup> <sup>cc</sup> <sup>cd</sup> <sup>ce</sup> <sup>cf</sup> <sup>cg</sup> <sup>ch</sup> <sup>ci</sup> <sup>cj</sup> <sup>ck</sup> <sup>cl</sup> <sup>cm</sup> <sup>cn</sup> <sup>co</sup> <sup>cp</sup> <sup>cq</sup> <sup>cr</sup> <sup>cs</sup> <sup>ct</sup> <sup>cu</sup> <sup>cv</sup> <sup>cw</sup> <sup>cx</sup> <sup>cy</sup> <sup>cz</sup> <sup>da</sup> <sup>db</sup> <sup>dc</sup> <sup>dd</sup> <sup>de</sup> <sup>df</sup> <sup>dg</sup> <sup>dh</sup> <sup>di</sup> <sup>dj</sup> <sup>dk</sup> <sup>dl</sup> <sup>dm</sup> <sup>dn</sup> <sup>do</sup> <sup>dp</sup> <sup>dq</sup> <sup>dr</sup> <sup>ds</sup> <sup>dt</sup> <sup>du</sup> <sup>dv</sup> <sup>dw</sup> <sup>dx</sup> <sup>dy</sup> <sup>dz</sup> <sup>ea</sup> <sup>eb</sup> <sup>ec</sup> <sup>ed</sup> <sup>ee</sup> <sup>ef</sup> <sup>eg</sup> <sup>eh</sup> <sup>ei</sup> <sup>ej</sup> <sup>ek</sup> <sup>el</sup> <sup>em</sup> <sup>en</sup> <sup>eo</sup> <sup>ep</sup> <sup>eq</sup> <sup>er</sup> <sup>es</sup> <sup>et</sup> <sup>eu</sup> <sup>ev</sup> <sup>ew</sup> <sup>ex</sup> <sup>ey</sup> <sup>ez</sup> <sup>fa</sup> <sup>fb</sup> <sup>fc</sup> <sup>fd</sup> <sup>fe</sup> <sup>ff</sup> <sup>fg</sup> <sup>fh</sup> <sup>fi</sup> <sup>fj</sup> <sup>fk</sup> <sup>fl</sup> <sup>fm</sup> <sup>fn</sup> <sup>fo</sup> <sup>fp</sup> <sup>fq</sup> <sup>fr</sup> <sup>fs</sup> <sup>ft</sup> <sup>fu</sup> <sup>fv</sup> <sup>fw</sup> <sup>fx</sup> <sup>fy</sup> <sup>fz</sup> <sup>ga</sup> <sup>gb</sup> <sup>gc</sup> <sup>gd</sup> <sup>ge</sup> <sup>gf</sup> <sup>gg</sup> <sup>gh</sup> <sup>gi</sup> <sup>gj</sup> <sup>gk</sup> <sup>gl</sup> <sup>gm</sup> <sup>gn</sup> <sup>go</sup> <sup>gp</sup> <sup>gq</sup> <sup>gr</sup> <sup>gs</sup> <sup>gt</sup> <sup>gu</sup> <sup>gv</sup> <sup>gw</sup> <sup>gx</sup> <sup>gy</sup> <sup>gz</sup> <sup>ha</sup> <sup>hb</sup> <sup>hc</sup> <sup>hd</sup> <sup>he</sup> <sup>hf</sup> <sup>hg</sup> <sup>hh</sup> <sup>hi</sup> <sup>hj</sup> <sup>hk</sup> <sup>hl</sup> <sup>hm</sup> <sup>hn</sup> <sup>ho</sup> <sup>hp</sup> <sup>hq</sup> <sup>hr</sup> <sup>hs</sup> <sup>ht</sup> <sup>hu</sup> <sup>hv</sup> <sup>hw</sup> <sup>hx</sup> <sup>hy</sup> <sup>hz</sup> <sup>ia</sup> <sup>ib</sup> <sup>ic</sup> <sup>id</sup> <sup>ie</sup> <sup>if</sup> <sup>ig</sup> <sup>ih</sup> <sup>ii</sup> <sup>ij</sup> <sup>ik</sup> <sup>il</sup> <sup>im</sup> <sup>in</sup> <sup>io</sup> <sup>ip</sup> <sup>iq</sup> <sup>ir</sup> <sup>is</sup> <sup>it</sup> <sup>iu</sup> <sup>iv</sup> <sup>iw</sup> <sup>ix</sup> <sup>iy</sup> <sup>iz</sup> <sup>ja</sup> <sup>jb</sup> <sup>jc</sup> <sup>jd</sup> <sup>je</sup> <sup>jf</sup> <sup>jj</sup> <sup>jk</sup> <sup>jl</sup> <sup>jm</sup> <sup>jn</sup> <sup>jo</sup> <sup>jp</sup> <sup>jq</sup> <sup>jr</sup> <sup>js</sup> <sup>jt</sup> <sup>ju</sup> <sup>jv</sup> <sup>jw</sup> <sup>jx</sup> <sup>ja</sup> <sup>jb</sup> <sup>jc</sup> <sup>jd</sup> <sup>je</sup> <sup>jf</sup> <sup>jj</sup> <sup>jk</sup> <sup>jl</sup> <sup>jm</sup> <sup>jn</sup> <sup>jo</sup> <sup>jp</sup> <sup>jq</sup> <sup>jr</sup> <sup>js</sup> <sup>jt</sup> <sup>ju</sup> <sup>jv</sup> <sup>jw</sup> <sup>jx</sup> <sup>ka</sup> <sup>kb</sup> <sup>kc</sup> <sup>kd</sup> <sup>ke</sup> <sup>kf</sup> <sup>kg</sup> <sup>kh</sup> <sup>ki</sup> <sup>kj</sup> <sup>kl</sup> <sup>km</sup> <sup>kn</sup> <sup>ko</sup> <sup>kp</sup> <sup>kq</sup> <sup>kr</sup> <sup>ks</sup> <sup>kt</sup> <sup>ku</sup> <sup>kv</sup> <sup>kx</sup> <sup>ky</sup> <sup>kz</sup> <sup>la</sup> <sup>lb</sup> <sup>lc</sup> <sup>ld</sup> <sup>le</sup> <sup>lf</sup> <sup>lg</sup> <sup>lh</sup> <sup>li</sup> <sup>lj</sup> <sup>lk</sup> <sup>ll</sup> <sup>lm</sup> <sup>ln</sup> <sup>lo</sup> <sup>lp</sup> <sup>lq</sup> <sup>lr</sup> <sup>ls</sup> <sup>lt</sup> <sup>lu</sup> <sup>lv</sup> <sup>lw</sup> <sup>lx</sup> <sup>ly</sup> <sup>lz</sup> <sup>ma</sup> <sup>mb</sup> <sup>mc</sup> <sup>md</sup> <sup>me</sup> <sup>mf</sup> <sup>mg</sup> <sup>mh</sup> <sup>mi</sup> <sup>mj</sup> <sup>mk</sup> <sup>ml</sup> <sup>mm</sup> <sup>mn</sup> <sup>mo</sup> <sup>mp</sup> <sup>mq</sup> <sup>mr</sup> <sup>ms</sup> <sup>mt</sup> <sup>mu</sup> <sup>mv</sup> <sup>mw</sup> <sup>mx</sup> <sup>my</sup> <sup>mz</sup> <sup>na</sup> <sup>nb</sup> <sup>nc</sup> <sup>nd</sup> <sup>ne</sup> <sup>nf</sup> <sup>ng</sup> <sup>nh</sup> <sup>ni</sup> <sup>nj</sup> <sup>nk</sup> <sup>nl</sup> <sup>nm</sup> <sup>nn</sup> <sup>no</sup> <sup>np</sup> <sup>nq</sup> <sup>nr</sup> <sup>ns</sup> <sup>nt</sup> <sup>nu</sup> <sup>nv</sup> <sup>nw</sup> <sup>nx</sup> <sup>ny</sup> <sup>nz</sup> <sup>oa</sup> <sup>ob</sup> <sup>oc</sup> <sup>od</sup> <sup>oe</sup> <sup>of</sup> <sup>og</sup> <sup>oh</sup> <sup>oi</sup> <sup>oj</sup> <sup>ok</sup> <sup>ol</sup> <sup>om</sup> <sup>on</sup> <sup>oo</sup> <sup>op</sup> <sup>oq</sup> <sup>or</sup> <sup>os</sup> <sup>ot</sup> <sup>ou</sup> <sup>ov</sup> <sup>ow</sup> <sup>ox</sup> <sup>oy</sup> <sup>oz</sup> <sup>pa</sup> <sup>pb</sup> <sup>pc</sup> <sup>pd</sup> <sup>pe</sup> <sup>pf</sup> <sup>pg</sup> <sup>ph</sup> <sup>pi</sup> <sup>pj</sup> <sup>pk</sup> <sup>pl</sup> <sup>pm</sup> <sup>pn</sup> <sup>po</sup> <sup>pp</sup> <sup>pq</sup> <sup>pr</sup> <sup>ps</sup> <sup>pt</sup> <sup>pu</sup> <sup>pv</sup> <sup>pw</sup> <sup>px</sup> <sup>py</sup> <sup>pz</sup> <sup>qa</sup> <sup>qb</sup> <sup>qc</sup> <sup>qd</sup> <sup>qe</sup> <sup>qf</sup> <sup>qg</sup> <sup>qh</sup> <sup>qi</sup> <sup>qj</sup> <sup>qk</sup> <sup>ql</sup> <sup>qm</sup> <sup>qn</sup> <sup>qo</sup> <sup>qp</sup> <sup>qq</sup> <sup>qr</sup> <sup>qs</sup> <sup>qt</sup> <sup>qu</sup> <sup>qv</sup> <sup>qw</sup> <sup>qx</sup> <sup>qy</sup> <sup>qz</sup> <sup>ra</sup> <sup>rb</sup> <sup>rc</sup> <sup>rd</sup> <sup>re</sup> <sup>rf</sup> <sup>rg</sup> <sup>rh</sup> <sup>ri</sup> <sup>rj</sup> <sup>rk</sup> <sup>rl</sup> <sup>rm</sup> <sup>rn</sup> <sup>ro</sup> <sup>rp</sup> <sup>rq</sup> <sup>rr</sup> <sup>rs</sup> <sup>rt</sup> <sup>ru</sup> <sup>rv</sup> <sup>rw</sup> <sup>rx</sup> <sup>ry</sup> <sup>rz</sup> <sup>sa</sup> <sup>sb</sup> <sup>sc</sup> <sup>sd</sup> <sup>se</sup> <sup>sf</sup> <sup>sg</sup> <sup>sh</sup> <sup>si</sup> <sup>sj</sup> <sup>sk</sup> <sup>sl</sup> <sup>sm</sup> <sup>sn</sup> <sup>so</sup> <sup>sp</sup> <sup>sq</sup> <sup>sr</sup> <sup>ss</sup> <sup>st</sup> <sup>su</sup> <sup>sv</sup> <sup>sw</sup> <sup>sx</sup> <sup>sy</sup> <sup>sz</sup> <sup>ta</sup> <sup>tb</sup> <sup>tc</sup> <sup>td</sup> <sup>te</sup> <sup>tf</sup> <sup>tg</sup> <sup>th</sup> <sup>ti</sup> <sup>tj</sup> <sup>tk</sup> <sup>tl</sup> <sup>tm</sup> <sup>tn</sup> <sup>to</sup> <sup>tp</sup> <sup>tq</sup> <sup>tr</sup> <sup>ts</sup> <sup>tt</sup> <sup>tu</sup> <sup>tv</sup> <sup>tw</sup> <sup>tx</sup> <sup>ty</sup> <sup>tz</sup> <sup>ua</sup> <sup>ub</sup> <sup>uc</sup> <sup>ud</sup> <sup>ue</sup> <sup>uf</sup> <sup>ug</sup> <sup>uh</sup> <sup>ui</sup> <sup>uj</sup> <sup>uk</sup> <sup>ul</sup> <sup>um</sup> <sup>un</sup> <sup>uo</sup> <sup>up</sup> <sup>uq</sup> <sup>ur</sup> <sup>us</sup> <sup>ut</sup> <sup>uu</sup> <sup>uv</sup> <sup>uw</sup> <sup>ux</sup> <sup>uy</sup> <sup>uz</sup> <sup>va</sup> <sup>vb</sup> <sup>vc</sup> <sup>vd</sup> <sup>ve</sup> <sup>vf</sup> <sup>vg</sup> <sup>vh</sup> <sup>vi</sup> <sup>vj</sup> <sup>vk</sup> <sup>vl</sup> <sup>vm</sup> <sup>vn</sup> <sup>vo</sup> <sup>vp</sup> <sup>vq</sup> <sup>vr</sup> <sup>vs</sup> <sup>vt</sup> <sup>vu</sup> <sup>vv</sup> <sup>vw</sup> <sup>vx</sup> <sup>vy</sup> <sup>vz</sup> <sup>wa</sup> <sup>wb</sup> <sup>wc</sup> <sup>wd</sup> <sup>we</sup> <sup>wf</sup> <sup>wg</sup> <sup>wh</sup> <sup>wi</sup> <sup>wj</sup> <sup>wk</sup> <sup>wl</sup> <sup>wm</sup> <sup>wn</sup> <sup>wo</sup> <sup>wp</sup> <sup>wq</sup> <sup>wr</sup> <sup>ws</sup> <sup>wt</sup> <sup>wu</sup> <sup>wv</sup> <sup>ww</sup> <sup>wx</sup> <sup>wy</sup> <sup>wz</sup> <sup>xa</sup> <sup>xb</sup> <sup>xc</sup> <sup>xd</sup> <sup>xe</sup> <sup>xf</sup> <sup>xg</sup> <sup>xh</sup> <sup>xi</sup> <sup>xj</sup> <sup>xk</sup> <sup>xl</sup> <sup>xm</sup> <sup>xn</sup> <sup>xo</sup> <sup>xp</sup> <sup>xq</sup> <sup>xr</sup> <sup>xs</sup> <sup>xt</sup> <sup>xu</sup> <sup>xv</sup> <sup>xw</sup> <sup>xx</sup> <sup>xy</sup> <sup>xz</sup> <sup>ya</sup> <sup>yb</sup> <sup>yc</sup> <sup>yd</sup> <sup>ye</sup> <sup>yf</sup> <sup>yg</sup> <sup>yh</sup> <sup>yi</sup> <sup>yj</sup> <sup>yk</sup> <sup>yl</sup> <sup>ym</sup> <sup>yn</sup> <sup>yo</sup> <sup>yp</sup> <sup>yq</sup> <sup>yr</sup> <sup>ys</sup> <sup>yt</sup> <sup>yu</sup> <sup>yv</sup> <sup>yw</sup> <sup>yx</sup> <sup>yy</sup> <sup>yz</sup> <sup>za</sup> <sup>zb</sup> <sup>zc</sup> <sup>zd</sup> <sup>ze</sup> <sup>zf</sup> <sup>zg</sup> <sup>zh</sup> <sup>zi</sup> <sup>zj</sup> <sup>zk</sup> <sup>zl</sup> <sup>zm</sup> <sup>zn</sup> <sup>zo</sup> <sup>zp</sup> <sup>zq</sup> <sup>zr</sup> <sup>zs</sup> <sup>zt</sup> <sup>zu</sup> <sup>zv</sup> <sup>zw</sup> <sup>zx</sup> <sup>zy</sup> <sup>zz</sup> <sup>aa</sup> <sup>ab</sup> <sup>ac</sup> <sup>ad</sup> <sup>ae</sup> <sup>af</sup> <sup>ag</sup> <sup>ah</sup> <sup>ai</sup> <sup>aj</sup> <sup>ak</sup> <sup>al</sup> <sup>am</sup> <sup>an</sup> <sup>ao</sup> <sup>ap</sup> <sup>aq</sup> <sup>ar</sup> <sup>as</sup> <sup>at</sup> <sup>au</sup> <sup>av</sup> <sup>aw</sup> <sup>ax</sup> <sup>ay</sup> <sup>az</sup> <sup>ba</sup> <sup>bb</sup> <sup>bc</sup> <sup>bd</sup> <sup>be</sup> <sup>bf</sup> <sup>bg</sup> <sup>bh</sup> <sup>bi</sup> <sup>bj</sup> <sup>bk</sup> <sup>bl</sup> <sup>bm</sup> <sup>bn</sup> <sup>bo</sup> <sup>bp</sup> <sup>bq</sup> <sup>br</sup> <sup>bs</sup> <sup>bt</sup> <sup>bu</sup> <sup>bv</sup> <sup>bw</sup> <sup>bx</sup>

222, 253). Aus  $\alpha$ -Oxy-glutarsäure durch Erhitzen auf 100°, neben Butyrolactoncarbonsäure (PAOLINI, *G.* 32 I, 409). Aus  $\beta$ -Oxy-glutarsäure bei der Destillation im luftverdünnten Raum (v. PECHMANN, JENISCH, *B.* 24, 3251), neben viel Vinyllessigsäure (FICHTER, A. KRAFFT, *B.* 32, 2799; AUTENRIETH, *B.* 38, 2547). Beim Kochen von  $\beta$ -Oxy-glutarsäure mit 60%iger Schwefelsäure (v. P., J.) oder mit Natronlauge (FICHTER, DREYFUS, *B.* 33, 1452). In Form ihres Esters beim Erhitzen von  $\beta$ -Oxy-glutarsäurediäthylester mit Essigsäureanhydrid (BLAISE, *Bl.* [3] 29, 1014). Aus Isoaconitsäuretriäthylester (S. 848) durch Erhitzen mit 10%iger Salzsäure oder durch Einw. von kalter Kalilauge (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] 58, 407). —

Beim Kochen von Äthoxypyridincarbonsäureester 
$$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C} = \text{CH} - \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$$
 (Syst.

No. 2626) mit Kalilauge oder Salzsäure (G., DRESSEL, *B.* 22, 1421). Beim Kochen von

Cumalinsäure 
$$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OC} \quad \text{O} \quad \text{CH} \end{array}$$
 (Syst. No. 2619) mit Ätzbarytlösung (v. PECHMANN,

*A.* 264, 301). In Form ihres Dimethylesters neben dem Dimethylester der fumaroiden Cyclopropandicarbonsäure-(1.2) beim Destillieren von Pyrazolindicarbonsäure-(3.5)-dimethylester (BUCHNER, *B.* 23, 703).

Prismatische Nadeln (aus Äther). F: 137–138° (G., Bo., *J. pr.* [2] 54, 362 Anm. 1). bei raschem Erhitzen 138° (Bu., *B.* 27, 881). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (C., G.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,83 \times 10^{-4}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 501). — Alkalische Permanganatlösung wirkt momentan oxydierend (Bu., *B.* 23, 707). Glutaconsäure liefert in ätzalkalischer Lösung mit 1%iger  $\text{KMnO}_4$ -Lösung, sowie in wäßr. Lösung mit Brom die  $\alpha, \beta$ -Dioxy-glutarsäure vom Schmelzpunkt 164° (KILIANI, LÖFFLER, *B.* 38, 3624). Wird von Natriumamalgam in Glutarsäure übergeführt (C., G., *A.* 222, 256). Bei der Behandlung mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht  $\beta$ -Brom-glutarsäure (SSEMENOW, *H.* 31, 386; *C.* 1899 II, 28). Glutaconsäure wird durch Kochen mit Acetylchlorid in ihr Anhydrid (Syst. No. 2476) verwandelt (BUCHNER, *B.* 27, 882). Liefert mit 5%iger Salzsäure bei 180° Crotonsäure (PERKIN, TATTERSALL, *Soc.* 87, 364). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Malonsäure (?) (Bu., *B.* 27, 882). Reagiert mit 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat unter Bildung von Formazylacrylsäure (HENRICH, THOMAS, *B.* 40, 4927).

$\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ . Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kochendem Wasser (C., G., *A.* 222, 255). —  $\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_4$ . Nadeln. 100 g Wasser lösen bei 20° ca. 3,5 g, bei 100° 25 g (G., Bo., *J. pr.* [2] 54, 364). —  $\text{ZnC}_6\text{H}_4\text{O}_4$ . Krystalle. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (C., G.).

Diäthylester  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Scheint ein Gemisch der desmotropen Formen  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{OC} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  zu sein (HENRICH, *B.* 35, 1663). — *B.* Aus der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure (RUHEMANN, MORRELL, *Soc.* 59, 744). — *Darst.* Man führt  $\beta$ -Oxy-glutarsäurediäthylester durch gelindes Sieden mit Essigsäureanhydrid in  $\beta$ -Acetoxy-glutarsäurediäthylester über und zerlegt diesen durch Destillation unter gewöhnlichem Druck in Essigsäure und Glutaconsäurediäthylester (BLAISE, *Bl.* [3] 29, 1014). — Flüssig. Kp: 236–238° (R., M.); Kp<sub>15</sub>: 236–237°; Kp<sub>36</sub> 37: 143–145° (HENRICH, *M.* 20, 553); Kp<sub>16</sub>: 129–131° (BL.). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0499 (H.). Kryoskopisches Verhalten: H.  $n_D$ : 1,44747 (H.).

Eine ätherische Lösung von Glutaconsäureester reagiert mit Natrium unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung eines Natriumsalzes (HENRICH, *M.* 20, 555). Glutaconsäureester löst sich in alkoholischem Natriumäthylat mit intensiv goldgelber Farbe (H., *B.* 32, 670). Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Glutaconsäureester mit einer absolut-alkoholischen Lösung von 1 At.-Gew. Natrium tritt Kondensation zu Glutaconylglutaconsäurediäthylester ein (BLAISE, *C. r.* 136, 692; *Bl.* [3] 29, 1028). Bei der Kondensation mit Natriumäthylat in absolut-ätherischer Suspension entsteht der Ester

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) = \text{CH}$  neben dem Diäthylester der 4-Oxy-iso-

phthalsäure (v. PECHMANN, BAUER, OBERMILLER, *B.* 37, 2117). — Beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in die Benzollösung entsteht eine sich bald in feine Nadelchen umwandelnde Trübung (H., *B.* 35, 1663). — Glutaconsäureester gibt mit salpetriger Säure (H., *M.* 20, 563) Oximinoglutaconsäureester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C} : (\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (Syst. No. 293). — Methyljodid wirkt auf Glutaconsäureester in alkoholischer Natriumäthylatlösung sehr lebhaft ein, wobei der Wasserstoff der Methylengruppe durch eine oder zwei Methylgruppen substituiert wird (H., *B.* 31, 2103; 32, 670). Die Methylierung mit Methyljodid und Natriumäthylat bei 0° führt zu einem Ester-gemisch, das bei der Verseifung trans- $\alpha, \gamma$ -Dimethyl-glutaconsäure, trans- $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-glutaconsäure, sehr geringe Mengen von  $\alpha, \alpha, \gamma$ -Trimethyl-glutaconsäure und manchmal etwas cis- $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-glutaconsäure liefert; ferner entstehen geringe Mengen von Glutaconylglutaconsäureester und Methylglutaconylglutaconsäureester (BLAISE, *Bl.* [3] 29, 1020, 1028). Bei

der Einw. von Äthylenbromid auf Glutaconsäureester in Natriumäthylatlösung entsteht der

Ester  $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (FROST, B. 40, 3887). — Glutaconsäureester

kondensiert sich mit aliphatischen Aldehyden in Gegenwart von Diäthylamin zu Alkyli-  
denverbindungen, die meist auch im Vakuum nicht unzersetzt sieden, mit Benzaldehyd in Gegen-  
wart von methylalkoholischem Kali zu Benzalglutaconsäure (H., B. 35, 1664). — Kondensiert  
sich bei Zusatz von Natriumalkoholat mit vielen Säureestern (H., B. 35, 1665). Polymerisiert  
sich beim Kochen mit Ameisensäureester zum Tetraäthylester der Cyclobutandicarbon-  
säure-(1,3)-diessigsäure-(2,4) (Syst. No. 1022) (v. PFEHMANN, B. 32, 2301; GUTHZEIT, WEISS,  
SCHAEFER, J. pr. [2] 80, 400, 437). — Liefert bei Gegenwart von Natriumacetat in ver-  
dünnter alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Benzoldiazoniumchlorid Benzolazoglutaconsäure-  
ester, mit 2 Mol. der Diazoniumverbindung Bis-benzolazo-glutaconsäureester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot$   
 $C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C(N \cdot N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (HENRICH, B. 35, 1666; THOMAS, B. 40,  
4928). — Gibt bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Dibromindon eine blaue, mit Di-  
chlorindon eine violette und mit 2,3-Dibrom- $\alpha$ -naphthochinon eine blaue Färbung (LIEBER-  
MANN, B. 32, 925).

$NaC_4H_5O_4$ . B. Durch Erhitzen einer absolut-ätherischen Lösung des Esters mit  
Natrium (HENRICH, B. 35, 1663). Durch Fällen einer frisch bereiteten Lösung des Esters  
in alkoholischer Natriumäthylatlösung mit absolutem Äther (H., M. 20, 552). Tief gelb  
gefärbt; auch in wäsr. Lösung kurze Zeit beständig.

3-Chlor-penten-(2)-disäure,  $\beta$ -Chlor-propylen- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Chlor-gluta-  
consäure  $C_5H_8O_4Cl = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CCl:CH \cdot CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht beim  
allmählichen Übergießen von 160 g Phosphorpentachlorid mit 50 g Acetondicarbonsäureester  
(BURTON, v. PFEHMANN, B. 20, 147); man verseift den Ester durch 2–3-stündiges Kochen  
mit 20–25 Tln. konz. Salzsäure. — Nadeln (aus Wasser); Blättchen (aus Benzol). F: 129°.  
Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in Chloroform, unlöslich in kaltem  
Benzol. — Wird von Natriumamalgam in Glutarsäure umgewandelt. Alkoholisches Kali  
erzeugt Glutinsäure  $C_5H_8O_4$ .

Tetrachlor-pentendisäure, Tetrachlor-propylen- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure, Tetrachlor-  
glutaconsäure  $C_5H_4O_4Cl_4 = HO_2C \cdot CCl_2 \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$ . B. Die Lösung der Trichlor-  
acetyltetrachlorocrotonsäure in Soda wird mit Natronlauge versetzt (ZINCKE, FUCHS, B. 25,  
2697). — Tafeln und Blätter (aus Äther + Ligroin). F: 109–110°. Schwer löslich in Ligroin,  
leicht in Wasser, Alkohol usw.

2. 2-Methylsäure-buten-(1)-säure-(4),  $\beta$ -Propylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, Me-  
thylen-bernsteinsäure, Itaconsäure  $C_5H_8O_4 = CH_2:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Ent-  
steht, zunächst in Form ihres Anhydrids (s. Syst. No. 2476) (ANSCHÜTZ, B. 13, 1542), bei der  
Destillation von Citronensäure (BAUF, A. 19, 29) bzw. Aconitsäure (CRASSO, A. 34, 63;  
vgl. auch SWARTS, J. 1873, 579) bzw. Aconitsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, BERTRAM, B. 37,  
3969). Aus Citronensäure durch reines oder schwefelsäurehaltiges Wasser bei 160° (MARKOW-  
NIKOW, v. PURGOLD, Z. 1867, 264). Aus Aconitsäure durch Wasser bei 180° (PEBAL, A. 98,  
94). Beim Erhitzen von Citraconsäure bzw. deren Anhydrid mit Wasser auf 120–160°  
(WILM, A. 141, 29; AARLAND, J. pr. [2] 6, 262). Entsteht neben Mesaconsäure beim Kochen  
von Citraconsäure mit Natronlauge (DELISLE, A. 269, 82, 86; FITTIG, LANGWORTHY, A.  
304, 155). Beim Erhitzen von citraconsaurem Natrium mit Wasser auf 170–190° (D.).  
Durch Destillation von Itamalsäure  $HO \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (SWARTS, Z. 1867,  
649). Itaconsäure scheint auch beim Behandeln von  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäureester  $CH_3 \cdot CCl:$   
 $CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 417) mit alkoholischem Cyankalium in der Kälte und nachfolgendem  
Kochen mit Kali zu entstehen (CLAUS, LISCHKE, B. 14, 1090). Durch Erhitzen äquimole-  
kularer Mengen von Brenztraubensäure und Malonsäure mit der gleichen Gewichtsmenge  
Eisessig im Wasserbade (GARZAROLLI-TURNLACKE, M. 20, 467).

Darst. Citraconsäureanhydrid wird mit 2–3 Vol. Wasser 6–8 Stunden lang auf 150°  
erhitzt und der Röhreninhalt in flache Schalen ausgegossen; die von der auskristallisierten  
Itaconsäure abgeessene Mutterlauge wird, wenn sie beim Konzentrieren keine Krystalle  
mehr gibt, aufs neue mit Wasser erhitzt (FITTIG, A. 188, 72).

Rhombisch bipyramidal (HINTZE, vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 418). F: 161° (teilweise Zers.)  
(FITTIG, LANGWORTHY, A. 304, 145). Sublimation im starken Vakuum: KRAFFT, DIJES,  
B. 28, 2588. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (ANSCHÜTZ, B. 13, 1541; FITTIG, LANG-  
WORTHY, D. 1, 573 bzw. 1, 632 (SCHRODER, B. 13, 1072). — Löslich in 17 Tln. Wasser von  
10°, in 12 Tln. Wasser von 20° (BAUF, A. 19, 30); Wärmetönung beim Lösen in Wasser:

GAL, WERNER, *Bl.* [2] 47, 159. Löslich in 4 Tln. 88%igem Alkohol bei 15° (BAUP); sehr wenig löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin, ziemlich schwer in Äther (FITTIG, LANGWORTHY); die Ätherlöslichkeit liegt nach FRANZ (*M.* 15, 213) zwischen der von Citraconsäure und Mesaconsäure, während Itaconsäure nach FITTIG, LANGWORTHY (*A.* 304, 148) in Äther weniger löslich ist als Citraconsäure und Mesaconsäure. — Brechungsvermögen der wäßr. Lösung: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 342. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 477,815 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 191), 476,2 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *Ph. Ch.* 10, 417), bei konstantem Druck: 475,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER). — Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  bei 25°:  $1,51 \times 10^{-4}$  (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 211). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe  $k_2$  bei 25°:  $2,2 \times 10^{-6}$  (durch Verteilung bestimmt) (CHANDLER, *Am. Soc.* 30, 713),  $2,8 \times 10^{-6}$  (durch Leitfähigkeit bestimmt) (CHANDLER),  $2,3 \times 10^{-6}$  (nach der Inversionsmethode bei 100° bestimmt) (SMITH, *Ph. Ch.* 25, 239). Elektrisches Leitvermögen des Magnesiumsalzes: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 538. Grad der Farbveränderung von Methylorangelösungen als Maß der Affinitätskonstante: VELEY, *Ph. Ch.* 57, 165. Neutralisationswärme: GAL, WERNER, *Bl.* [2] 47, 160.

Itaconsäure (bezw. ihr Anhydrid) wandelt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Citraconsäureanhydrid um (CRASSO, *A.* 34, 65, 68; ANSCHÜTZ, PETRI, *B.* 13, 1540; vgl. FITTIG, *A.* 304, 122). Beim Erhitzen der konz. wäßr. Lösung auf 180° bis 200° wird Mesaconsäure gebildet (SWARTS, *J.* 1873, 579). Bei der Elektrolyse von itaconsaurem Kalium werden Allen  $\text{CH}_2\text{:C:CH}_2$  (?) (vgl. dazu: BÉHAL, *A. ch.* [6] 16, 367; LOSSEN, *A.* 342, 186), Acrylsäure und Mesaconsäure erhalten (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 265). Durch Oxydation mit Permanganat entsteht Itaweinsäure  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , die in freiem Zustande in ihr Lacton übergeht (FITTIG, KÖHL, *A.* 305, 41). Itaconsäure wird durch Natriumamalgam leicht zu Brenzweinsäure reduziert (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 342; FITTIG, LANGWORTHY, *A.* 304, 156). Elektrolytische Reduktion zu Brenzweinsäure: FOKIN, *Ж.* 39, 607; *C.* 1907 II, 1324. Reduktion durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin: FOKIN, *Ж.* 40, 276; *C.* 1908 II, 1995; *Z. Ang.* 22, 1499. Itaconsäure verbindet sich mit freiem Chlor zu Itadichlorbrenzweinsäure  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CCl}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (SWARTS, *Z.* 1865, 55); bei der Einw. von Chlor auf die wäßr. Lösung von Itaconsäure (SWARTS, *J.* 1873, 583) oder von itaconsaurem Natrium (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 7, 159) entsteht Chloroxybrenzweinsäure. Mit Brom in Gegenwart von Wasser wird Itadibrombrenzweinsäure gebildet (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 339); Einw. von Brom auf itaconsaures Kalium: CAHOURS, *A. ch.* [3] 19, 495. Mit Chlorwasserstoffsäure entsteht Itachlorbrenzweinsäure  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , die beim Kochen mit Wasser in Paraconsäure übergeht (SWARTS, *Z.* 1866, 721; 1867, 651; MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] 45, 60 Anm.). Reagiert analog mit Bromwasserstoffsäure (SWARTS, *Z.* 1866, 722; FITTIG, A. C. LANDOLT, *A.* 188, 73; FITTIG, BEER, *A.* 216, 79) und mit Jodwasserstoffsäure (SWARTS, *Z.* 1866, 722). Wandelt sich beim Kochen mit Natronlauge größtenteils in Mesaconsäure um (FITTIG, LANGWORTHY, *A.* 304, 153). Itaconsäure liefert ihr Anhydrid (s. Syst. No. 2476): bei der Einw. von Thionylchlorid (H. MEYER, *M.* 22, 422), von Phosphorpentoxyd in Toluol (BAKUNIN, *G.* 30 II, 361), beim gelinden Erwärmen mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, PETRI, *B.* 13, 1539) oder Essigsäureanhydrid (FITTIG, BOCK, *A.* 331, 174), bei Behandlung von itaconsaurem Silber in Äther mit Acetylchlorid (MARKOWNIKOW, *B.* 13, 1844). Liefert mit Mercurisulfatlösung zunächst eine schwefelsäurehaltige Quecksilberverbindung, welche durch Kochen mit Wasser in die

Verbindung  $\left[ \text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2 \right]_2 \text{Hg}$  oder  $\left[ \text{O}-\text{CO} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Hg}-\text{CH}_2 \end{array} \text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2 \right]_2 \text{Hg}$

(Syst. No. 446) übergeht (BILMANN, *B.* 35, 2578). — Gibt bei kurzem Erhitzen mit  $\frac{1}{2}$ %iger alkoholischer Salzsäure ein Gemisch der neutralen Ester mit Itacon-alkylestersäuren (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, *B.* 30, 2651; vgl. *A.*, *B.* 30, 2653; *A.* 353, 142, 201); Geschwindigkeit der Veresterung mit Isobutylalkohol: MENSCHUTKIN, *Ж.* 13, 527. Verhalten von Itaconsäure gegen Blausäure: BARBAGLIA, *B.* 7, 465. Durch Erhitzen von Itaconsäure mit 1 Mol.

Gew. Anilin in Wasser entsteht „Pseudoitaconanilsäure“  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (Syst.

No. 3366) (ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* 254, 141; vgl. GOTTLIEB, *A.* 77, 284; MICHAEL, PALMER, *Am.* 9, 199), mit überschüssigem Anilin bei 182° deren Anilid („Pseudoitaconanilid“) (GOTTLIEB; vgl. ANSCHÜTZ, REUTER); aus Itaconsäureanhydrid und Anilin in Äther wird Itaconanilidsäure gebildet (ANSCHÜTZ, REUTER).

Freie Itaconsäure wird durch Eisenchlorid wenig gefärbt; bei Siedehitze entsteht mit überschüssigem Eisenchlorid ein in der Kälte unlöslicher, rotbrauner Niederschlag (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 264). Neutrales itaconsaures Ammonium gibt mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag, der sich mit dunkelrotbrauner Farbe in überschüssigem Eisenchlorid löst; durch Kochen wird diese Lösung gefällt, der Niederschlag löst sich aber beim Erkalten wieder (AARL.).

Salze:  $NH_4C_6H_8O_4$ . Tafeln, löslich in 1,25 Tln. Wasser von 12°. Krystallisiert auch mit 1  $H_2O$  in Nadeln (BAUP, A. 19, 32). —  $KC_6H_8O_4 + H_2O$ . Blätter (CRASSO, A. 34, 65). —  $CuC_6H_8O_4 + 2$  und  $3H_2O$ . Grüne Krystalle (FRANZ, M. 15, 218). —  $Ag_2C_6H_8O_4$ . Pulver, kaum löslich in siedendem Wasser (BAUP; CRASSO). —  $Ca(C_6H_8O_4)_2 + 2H_2O$ . Blätter, löslich in 13–14 Tln. Wasser von 12° (BAUP). —  $CaC_6H_8O_4 + H_2O$ . Prismen, löslich in 45 Tln. Wasser von 18° (BAUP). —  $SrC_6H_8O_4 + H_2O$  (CRASSO). —  $Ba(C_6H_8O_4)_2 + H_2O$ . Tafeln (BAUP). —  $BaC_6H_8O_4 + \frac{1}{2}$  oder 1  $H_2O$  (?) (CRASSO; FITTIG, LANGWORTHY, A. 304, 146). In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem; 100 Tle. Lösung enthalten bei 20° 7,61 Tle. wasserfreies Salz (F., L.). —  $PbC_6H_8O_4 + H_2O$ . Pulver (BAUP). —  $PbC_6H_8O_4 + PbO$  (OTTO, A. 127, 181).

**Monomethylester, Itaconmethylestersäure**  $C_6H_8O_4 = CH_2:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder  $CH_2:C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder Gemisch beider (vgl. ANSCHÜTZ, B. 30, 2653; A. 353, 142, 201). B. Beim kurzen Erwärmen von Itaconsäure mit  $\frac{1}{2}$ -%iger methylalkoholischer Salzsäure, neben dem Dimethylester (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, B. 30, 2651). Aus Itaconsäureanhydrid und Methylalkohol (A., D.). — F: 67°;  $Kp_{12}$ : 149° (A., D.).

**Dimethylester**  $C_7H_{10}O_4 = CH_2:C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch mehrstündiges Kochen des Silbersalzes der Itaconsäure mit Methyljodid in Äther (ANSCHÜTZ, B. 38, 691). Durch Kochen der Itaconsäure mit überschüssiger 5-%iger methylalkoholischer Salzsäure, neben der Methylestersäure (s. o.) (A., B. 14, 2787; 38, 693). — Monokline (SACHS, B. 38, 691), äußerst hygroskopische Krystalle (aus Methylalkohol). F: 38° (A., B. 38, 691).  $Kp_{11}$ : 108°;  $Kp_{760}$ : 208° (A., B. 38, 691).  $D_{40}^{20}$ : 1,1399 (A., B. 14, 2787);  $D_{20}^{20}$ : 1,12410;  $D_{15}^{20}$ : 1,11882 (KNOPS, A. 248, 200).  $n_D^{20}$ : 1,441016;  $n_D^{25}$ : 1,444125;  $n_D^{30}$ : 1,456703 (KNOPS). — Über Polymerisation von Itaconsäuredimethylester vgl. KNOPS, A. 248, 176, 202; A., B. 38, 693. Itaconsäuredimethylester verbindet sich mit Diazoesssäuremethylester zu Pyrazolidincarbonäureesssäure-trimethylester (BUCHNER, DESSAUEB, B. 27, 879).

**Monoäthylester, Itaconäthylestersäure**  $C_7H_{10}O_4 = CH_2:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $CH_2:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder Gemisch beider (vgl. ANSCHÜTZ, B. 30, 2653; A. 353, 142, 201). B. Beim kurzen Erwärmen von Itaconsäure mit  $\frac{1}{2}$ -%iger alkoholischer Salzsäure (ANSCHÜTZ, DRUGMAN, B. 30, 2651). Aus Itaconsäureanhydrid und Alkohol (A., D.). — F: 45°;  $Kp_{12}$ : 153° (A., D.).

**Diäthylester**  $C_8H_{12}O_4 = CH_2:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz der Itaconsäure und Äthyljodid (SWARTS, J. 1873, 579; ANSCHÜTZ, B. 14, 2787). Beim Behandeln von Itaconsäure mit Salzsäure und Alkohol (PETRI, B. 14, 1634; ANSCHÜTZ, B. 14, 2787). Man erhitzt 60 g Itaconsäure mit 120 g absolutem Alkohol und 8–10 g konz. Schwefelsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbade (FITTIG, BOCK, A. 331, 174). — Kp: 228–229° (A.), 228° (F., B.), 227,7–227,9° (PERKIN, Soc. 53, 584);  $Kp_{32}$ : 162–163° (F., B.).  $D_4^{20}$ : 1,0607;  $D_4^{25}$ : 1,0504;  $D_4^{30}$ : 1,0427 (P.);  $D_{15}^{20}$ : 1,04502;  $D_{15}^{25}$ : 1,04116 (KNOPS, A. 248, 201).  $n_D^{20}$ : 1,435881;  $n_D^{25}$ : 1,438762;  $n_D^{30}$ : 1,450838 (KNOPS). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN. — Itaconsäurediäthylester wird beim Aufbewahren dickflüssig (SWARTS) und wandelt sich endlich in eine polymere-glasartige Modifikation um; diese ist durchsichtig, spröde, von glasartigem Bruch; sie zersetzt sich bei der Destillation (A.); sie zeigt  $n_D^{20}$ : 1,48683;  $n_D^{25}$ : 1,48933;  $n_D^{30}$ : 1,50033 (KNOPS). Itaconsäurediäthylester polymerisiert sich nur in reinem Zustande, z. B. nicht bei Gegenwart von etwas Alkohol (F., B.). Mit Benzaldehyd und Natriumäthylat entstehen die Stereoisomeren Diphenylheptendilacton und Isodiphenylheptendilacton

$C_8H_8 \cdot CH \cdot CH : C \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2769) (F., B.).



**Di-akt.-amylester**  $C_{11}H_{20}O_4 = CH_2:C[CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5] \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Aus Itaconsäure und linksdrehendem Amylalkohol (vgl. Bd. I, S. 385) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (WALDEN, Ph. Ch. 20, 382; vgl. 572). —  $Kp_{10}$ : 170° bis 172°.  $D_{15}^{20}$ : 0,9657.  $n_D^{20}$ : 1,4485.  $[\alpha]_D^{20}$ : +4,97°. — Polymerisiert sich mit der Zeit zu einer glasharten Masse.

**Itaconsäureanhydrid**  $CH_2:C \cdot CO \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} O$  s. Syst. No. 2476.

**Itaconsäuredichlorid, Itaconylchlorid**  $C_6H_8O_2Cl_2 = CH_2:C(COCl) \cdot CH_2 \cdot COCl$ . B. Aus Itaconsäureanhydrid und Phosphorpentachlorid (PETRI, B. 14, 1635). — Flüssig.  $Kp_{17}$ : 89°. Riecht heftig zu Tränen reizend.

**Itaconsäurediamid**  $C_6H_8O_2N_2 = CH_2:C(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Itaconsäuredimethylester und konz. wäßr. Ammoniak in der Kälte (O. STROCKER, B. 15, 1640). — Kry-

stalle (aus Wasser). F: 192°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Äther.

**1-Chlor-2-methylsäure-buten-(1)-säure-(4), Chlormethylen-bernsteinsäure, Chloritaconsäure**  $C_5H_7O_4Cl = CHCl:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) *Chloritaconsäure von Swarts*  $C_5H_7O_4Cl = CHCl:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Aconsäure  $C_5H_8O_4$  (Syst. No. 2619) mit Salzsäure (SWARTS, J. 1873, 584). -- Krystallinische Krusten, in kaltem Wasser wenig löslich. -- Geht beim Kochen mit Wasser in Aconsäure über.

b) *Chloritaconsäure von Wislicenus, Böklen, Reuthe*  $C_5H_7O_4Cl = CHCl:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus ihrem Diäthylester beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130–140° oder beim Kochen mit verdünnter Salzsäure (WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, A. 363, 345, 362). -- Körnige Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 150–151°. Löslich in Wasser, Äther, unlöslich in Benzol und Eisessig. -- Wird bei mehrstündigem Kochen mit Wasser nicht verändert. Beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 130–140° entsteht ihr Monomethylester.

**Monomethylester**  $C_6H_7O_4Cl = CHCl:C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $CHCl:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Chloritaconsäure mit Methylalkohol bei 130–140° (WISLICENUS, BÖKLEN, REUTHE, A. 363, 363). -- Farblose Krystalle (aus Wasser). F: 74–75°.

**Diäthylester**  $C_9H_{11}O_4Cl = CHCl:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Formylbernsteinsäurediäthylester in 2–3 Tln. Benzol mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid (W., B., R., A. 363, 361). -- Kp<sub>20</sub>: 125°. Riecht fruchtartig. -- Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 130–140° oder beim Kochen mit verdünnter Salzsäure die Chloritaconsäure (F: 150–151°).

**Dichlor-2-methylsäure-buten-(1)-säure-(4), Dichloritaconsäure**  $C_5H_4O_4Cl_2$ . Eine Säure  $C_5H_4O_4Cl_2$ , welche vielleicht eine Dichloritaconsäure ist, s. S. 772.

**1-Brom-2-methylsäure-buten-(1)-säure-(4), Brommethylen-bernsteinsäure, Bromitaconsäure**  $C_5H_7O_4Br = CHBr:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der trocknen Destillation von Itadibrombrenzweinsäure (SWARTS, J. 1873, 584). Durch Erhitzen von Aconsäure  $C_5H_8O_4$  mit Bromwasserstoffsäure (Sw.). -- Krystalle. Schmilzt bei 164° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. -- Zink oder Zinn reduzieren die wäßr. Lösung zu Itaconsäure. Wird durch kochendes Wasser oder Alkalien in HBr und Aconsäure zerlegt.

**3. Methylbutendisäure, α-Propylen-α,β-dicarbonsäure**  $C_5H_6O_4 = HO_2C \cdot (CH_3):CH \cdot CO_2H$ .

a) *Trans-Form, Methylfumarsäure, Mesaconsäure*  $C_5H_6O_4 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C \cdot CH_3 \\ | \\ H \cdot C \cdot CO_2H \end{array}$

B. Beim Behandeln einer Lösung von Citraconsäure in Äther + Chloroform mit einigen Tropfen einer Lösung von Brom in Chloroform an der Sonne (FITTIG, LANGWORTHY, B. 26, 46; A. 304, 149). Beim Erhitzen einer konz. wäßr. Lösung von Citraconsäure oder Itaconsäure auf 180–200° (SWARTS, J. 1873, 579). Neben anderen Produkten bei der Elektrolyse von itaconsaurem sowie citraconsaurem Kalium (AARLAND, J. pr. [2] 6, 265, 271; 7, 142, 144). Beim Eindampfen einer Lösung von Citraconsäure, die mit Chlorwasserstoffsäure (FITTIG, LANDOLT, A. 188, 73) oder Bromwasserstoffsäure (FITTIG, LANDOLT, A. 188, 80) versetzt ist. Beim Erhitzen von Citraconsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 100° (KEKULÉ, A. Spl. 2, 94). Über die Bildung von Mesaconsäure durch Erhitzen von Citraconsäure mit Halogenwasserstoffsäuren, sowie Schwefelsäure vgl. auch FRANZ, M. 15, 224. Geringe Mengen Mesaconsäure entstehen auch beim gleichzeitigen Einleiten von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in die siedende wäßr. Lösung von Citraconsäure, ferner bei der Zerlegung von citraconsaurem Kupfer und Blei durch Schwefelwasserstoff (FRANZ, M. 15, 219, 222, 223). Sie bildet sich reichlich beim Eindampfen eines Gemenges von 2 Tln. Citraconsäureanhydrid, 2 Tln. Wasser und 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,074, d. h. 1 Tl. konz. Säure und 4 Tlc. Wasser) bis zum Beginn der Entwicklung roter Dämpfe (GOTTlieb, A. 77, 268; BAUP, A. 81, 96; FITTIG, LANDOLT, A. 188, 73). Mesaconsäure entsteht beim längeren Kochen von Citraconsäure (DELISLE, A. 269, 82; FITTIG, LANGWORTHY, A. 304, 155) oder Itaconsäure (F., LANG.) mit Natronlauge. Bei der Reduktion von Bromcitraconsäureanhydrid mit Zink in wäßr. Lösung, neben Brenzweinsäure (MICHAEL, J. pr. [2] 52, 318). -- Sowohl aus Mesadibrombrenzweinsäure wie aus Citradibrombrenzweinsäure beim Erhitzen mit

Jodkalium (und Kupfer) (SWARTS, Z. 1868, 259). Aus Citradibrombrenzweinsäure bei der Behandlung mit Zinkspänen in Wasser unter  $30^\circ$  (MICHAEL, J. pr. [2] 52, 320). Mesaconsäure entsteht beim Behandeln von Dibrom-methyl-acetessigsäureäthylester  $CHBr_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 448, 473; CLOEZ, C. r. 110, 583; Bl. [3] 3, 598, 602; WALDEN, B. 24, 2034, 2038; vgl. dazu: dieses Handbuch, 2. Aufl., Bd. I [Hamburg und Leipzig 1886], S. 561; GORROW, B. 21 Ref., 180; WOLFF, A. 260, 88; SSEMENOW, C. 1899 I, 781; CONRAD, B. 32, 1005); verwendet man an Stelle von alkoholischem Kali Bariumcarbonat in siedendem Wasser, so erhält man ihren  $\beta$ -Äthylester  $C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$  (CLOEZ, Bl. [3] 3, 600; ANSCHÜTZ, A. 353, 149). Entsteht neben Citraconsäure und Carboxymesaconsäure beim Erhitzen von Chlorpropan- $\alpha, \alpha, \beta$ -tricarbonsäuretriäthylester mit Salzsäure (BISCHOFF, B. 23, 1934). Beim Kochen des Bromierungsproduktes von Propan- $\alpha, \alpha, \beta$ -tricarbonsäure mit konz. Salzsäure (BISCHOFF, B. 23, 3421).

*Darst.* Man löst Citraconsäure in wenig reinem Äther, fügt soviel Chloroform hinzu, daß noch keine Abscheidung erfolgt, versetzt mit wenig Brom in Chloroform und läßt auf diese Lösung das direkte Sonnenlicht einwirken; die Umwandlung erfolgt fast momentan, die Mesaconsäure fällt aus (FITTIG, LANGWORTHY, B. 26, 46; A. 304, 119, 149). — Man läßt das Destillationsprodukt der Citronensäure (welches Citraconsäure und Itaconsäure bezw. deren Anhydride enthält) ca. 6 Stunden mit 10%iger Natronlauge kochen (FITTIG, A. 304, 129).

Krystallinisches Pulver (aus heißem Wasser oder aus Äther + Ligroin) (FITTIG, LANGWORTHY, A. 304, 148; vgl. GOTTLIEB, A. 77, 269; BAUP, A. 81, 97). F:  $202^\circ$  (SWARTS, J. 1873, 579; MORAWSKI, J. pr. [2] 11, 465; FITTIG, LANGWORTHY). Sublimiert unzersetzt (GOTTLIEB). Sublimation im starken Vakuum: KRAFFT, DIJES, B. 28, 2588. Kp:  $250^\circ$  (Zers.) (SWARTS). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (FITTIG, LANGWORTHY). — 100 Tle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  2,7 Tle. und bei Siedehitze 117,9 Tle. Mesaconsäure (PEBAL, A. 78, 130). Löst sich in 38 Tln. Wasser von  $14^\circ$  und in 29 Tln. von  $22^\circ$  (BAUP, A. 81, 97). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: GAL, WERNER, Bl. [2] 47, 159. 100 Tle. 90%iger Alkohol lösen bei  $17^\circ$  30,6 Tle. und bei Siedehitze 95,7 Tle. Säure (PEB.). Löst sich bei  $22^\circ$  in 2,6 Tln. 88%igem Alkohol (BAUP). Sehr wenig löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin (FITTIG, LANGWORTHY); ist nach FRANZ (M. 15, 213) in Äther viel leichter löslich, nach FITTIG, LANGWORTHY (A. 304, 148) in Äther schwerer löslich als Citraconsäure. Brechungsvermögen der wäßr. Lösung: KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 342. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 479,100 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 23, 190), 477,5 Cal. (STOHMANN, KLEBER, Ph. Ch. 10, 417), bei konstantem Druck: 477,2 Cal. (STOHMANN, KLEBER). — Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  bei  $0^\circ$ :  $7,29 \times 10^{-4}$  (KONFRIEDT, Am. 18, 370), bei  $25^\circ$ :  $7,90 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 382),  $7,94 \times 10^{-4}$  (WALDEN, Ph. Ch. 8, 495). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe  $k_2$  bei  $25^\circ$ :  $9 \times 10^{-6}$  (WEGSCHEIDER, M. 23, 630),  $k_2$ :  $6,8 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei  $100^\circ$  bestimmt) (SMITH, Ph. Ch. 25, 241). Elektrisches Leitungsvermögen des Magnesiumsalzes: WALDEN, Ph. Ch. 1, 538. Grad der Farbveränderung von Methylorange-Lösungen als Maß der Affinitätskonstante: VILEY, Ph. Ch. 57, 165. Neutralisationswärme: GAL, WERNER, Bl. [2] 47, 159.

Über die Umlagerung von Mesaconsäure in Citraconsäure durch ultraviolette Strahlen vgl. STORMER, B. 42, 4870. Mesaconsäure spaltet erst bei  $250^\circ$  Wasser ab unter Bildung von Citraconsäureanhydrid (Syst. No. 2476) (SWARTS, J. 1873, 579; vgl. PEBAL, A. 78, 131). Sie liefert auch beim Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf etwas über  $100^\circ$  kein eigenes Anhydrid, sondern Citraconsäureanhydrid (PETRI, B. 14, 1636). Bei der Elektrolyse von mesaconsaurem Kalium treten Allylen und anscheinend Acrylsäure und Itaconsäure auf (AARLAND, J. pr. [2] 7, 144). Durch Oxydation von Mesaconsäure mit Permanganat entsteht Brenztraubensäure (FITTIG, KÖHL, A. 305, 47). Mesaconsäure wird durch Natriumamalgam, sowie durch konz. Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr bei  $140$ – $160^\circ$  zu Brenzweinsäure reduziert (KEKULÉ, A. Spl. 2, 100, 102); elektrolytische Reduktion zu Brenzweinsäure: FOKIN, Kk. 39, 607; C. 1907 II, 1324. Mesaconsäure bezw. ihr Natriumsalz wird durch Einw. von Chlor und Wasser und nachfolgendes Erhitzen in Chlorcitramalsäure  $HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2H$  übergeführt (MORAWSKI, J. pr. [2] 11, 466; 12, 392). Verbindet sich mit Brom bei  $60$ – $80^\circ$  zu Mesadibrombrenzweinsäure  $HO_2C \cdot CBr(CH_3) \cdot CHBr \cdot CO_2H$  (KEKULÉ, A. Spl. 2, 102). Liefert mit rauchender Chlorwasserstoffsäure bei  $140^\circ$  Citrachlorbrenzweinsäure  $HO_2C \cdot CCl(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (SWARTS, Z. 1866, 724; FITTIG, PREHN, A. 188, 51; vgl. FITTIG, LANDOLT, A. 188, 83). Reagiert analog mit Bromwasserstoffsäure (FITTIG, LANDOLT, A. 188, 82). Beim Erhitzen mit Salpetersäure entstehen Eulyt  $C_7H_5O_4N_3$  und Dyslyt  $C_7H_4O_4N_3$  (s. S. 770) (BASSETT, Soc. 59, 980). Bleibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge größtenteils unverändert und geht nur zum kleinen Teil dabei in Itaconsäure über (FITTIG, LANGWORTHY, A. 304, 156; vgl. DELIALE, A. 269, 90). — Mesaconsäure liefert bei halbseitiger Veresterung durch Kochen mit geringprozentiger alkoholischer bezw. methylalkoholischer Salzsäure ein Gemisch der

beiden möglichen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -)Estersäuren, das überwiegend  $\alpha$ -Estersäuren  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{R}$  enthält (ANSCHÜTZ, A. 353, 144, 178). Geschwindigkeit der Veresterung mit Isobutylalkohol: MENSCHUTKIN, ZH. 13, 527. Gibt mit Anilin ein Anilinsalz, das sich beim Kochen und Abdampfen der wäßr. Lösung nicht verändert (Unterschied von Citraconsäure und Itaconsäure), bei  $240^\circ$  in Citraconanil übergeht (GOTTLIEB, A. 77, 288; PERKIN, B. 14, 2547).

Freie Mesaconsäure färbt sich wenig mit Eisenchlorid; beim Kochen entsteht ein gelatinöser braungelber Niederschlag, der sich beim Erkalten löst (AARLAND, J. pr. [2] 6, 264). Neutrales mesaconsaures Ammonium gibt mit Eisenchlorid einen braunen, flockigen Niederschlag, der sich weder beim Kochen, noch in überschüssigem Eisenchlorid löst (AARLAND).

Verbindung von Mesaconsäure mit Schwefelsäure:  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . B. Beim Abkühlen einer Lösung von Mesaconsäure in der dreifachen Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Kältemischung (HOOGWERFF, VAN DORP, R. 18, 213). — Krystalle.

Mesaconsäure Salze:  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Sehr kleine Prismen. Löslich in 8 Tln. Wasser von  $15^\circ$  (BAUP, A. 81, 98; vgl. PEBAL, A. 78, 144). —  $\text{CuC}_6\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Himmelblaue Krystalle (BAUP). —  $\text{AgC}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Konstitution:  $\text{AgO}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (ANSCHÜTZ, A. 353, 197). Nadeln, wenig sonnenempfindlich (PEBAL, A. 78, 139; ANSCHÜTZ). Schwer löslich in kaltem Wasser (A.). Wird beim Erwärmen mit Wasser in Neutralsalz und Mesaconsäure gespalten (A.). Liefert mit Alkyljodiden vorwiegend Mesacon- $\beta$ -alkylestersäuren (A.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ . Krystallinischer Niederschlag (PEBAL). —  $\text{CaC}_6\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Sehr kleine Nadeln, löslich in 16,5 Tln. Wasser von  $20^\circ$ ; unlöslich in Alkohol (BAUP). —  $\text{CaC}_6\text{H}_4\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Prismen (DELISLE, A. 269, 81). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (PEBAL; BAUP). —  $\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Monokline (PETERS, A. 78, 132) Krystalle (PEBAL; BAUP). In Wasser viel leichter löslich als die Bariumsalze der Itaconsäure oder Citraconsäure (PETRI, B. 14, 1634). 100 Tle. wäßr. Lösung enthalten bei  $15,5^\circ$  4,6 Tle. (FITTIG, LANGWORTHY, A. 304, 149). —  $\text{HgC}_6\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Mikrokrystallinisches Pulver (BILLMANN, B. 35, 2580). —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Kleine Nadeln (PEBAL; vgl. BAUP). —  $\text{PbC}_6\text{H}_4\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (PEBAL; vgl. BAUP). Wurde auch mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten (PEBAL). — Essigmaconsaures Blei.  $2\text{PbC}_6\text{H}_4\text{O}_4 + \text{Pb}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{PbO}$  (OTTO, A. 127, 182).

$\beta$ -Monomethylester, Mesacon- $\beta$ -methylestersäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Entsteht im Gemisch mit viel  $\alpha$ -Methylester bei der halbseitigen Veresterung von Mesaconsäure durch Kochen mit geringprozentiger methylalkoholischer Salzsäure (ANSCHÜTZ, A. 353, 144, 178). Man tropft Brom zu Methylacetessigsäuremethylester und Wasser und erhitzt das Reaktionsprodukt (bromierten Methylacetessigsäuremethylester) nach dem Waschen mit Wasser mit Bariumcarbonat und Wasser auf dem Wasserbad; man reinigt durch Vakuumdestillation, sowie durch Überführung in das Chlorid  $\text{CH}_3\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{COCl}$  und dessen Zersetzung mit Wasser oder durch Bildung des Amids  $\text{CH}_3\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ , aus dem man durch salpetrige Säure die Estersäure zurückgewinnt (A., A. 353, 149). — Nadeln (aus Petroläther). In ganz reinem Zustande geruchlos. F:  $84^\circ$ . Kp<sub>13</sub>:  $135\text{—}137^\circ$ . Löslich in Benzol, sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. 100 Tle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  2,55 Tle. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $5,1 \times 10^{-4}$ . —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4$ . F:  $144\text{—}146^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Äther (A., A. 353, 157). —  $\text{AgC}_6\text{H}_7\text{O}_4$  (A.).

$\alpha$ -Monomethylester, Mesacon- $\alpha$ -methylestersäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Aus Mesaconsäure-dimethylester beim Stehen mit 1 Mol.-Gew. KOH in Methylalkohol (ANSCHÜTZ, A. 353, 144; vgl. A., DRUGMAN, B. 30, 2651). Im Gemisch mit (weniger)  $\beta$ -Methylester bei der halbseitigen Veresterung von Mesaconsäure durch Kochen mit geringprozentiger methylalkoholischer Salzsäure (ANSCHÜTZ, A. 353, 144, 178). — Krystalle (aus Petroläther). F:  $52^\circ$ . 100 Tle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  12,07 Tle. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $23^\circ$ :  $3,53 \times 10^{-4}$ . —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4$ . F:  $153\text{—}154^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Äther (A., A. 353, 157). —  $\text{AgC}_6\text{H}_7\text{O}_4$  (A.).

Dimethylester  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Durch Sättigen einer Mischung von Mesaconsäure und Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (PERKIN, B. 14, 2542). Aus dem (mittels Thionylchlorids dargestellten) Mesaconsäuredichlorid  $\text{ClOC}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{COCl}$  und Methylalkohol (H. MEYER, M. 22, 423). — Kp:  $203,5^\circ$  (korr.) (ANSCHÜTZ, B. 14, 2785),  $205,5\text{—}206,5^\circ$  (korr.) (PERKIN, Soc. 53, 586).  $D_{20}^{25}$ : 1,1293 (A., B. 14, 2785);  $D_4^{25}$ : 1,1360;  $D_4^{20}$ : 1,1253;  $D_4^{15}$ : 1,1207;  $D_4^{10}$ : 1,1170 (PERKIN, Soc. 53, 586);  $D_4^{25}$ : 1,12011 (KNOPS, A. 248, 195). Löslich in 122 Tln. Wasser bei  $15^\circ$  (PERKIN, B. 14, 2542).  $n_D^{25}$ : 1,4564 (GLADSTONE, Soc. 45, 246);  $n_D^{20}$ : 1,452051;  $n_D^{15}$ : 1,455752;  $n_D^{10}$ : 1,472078 (KNOPS). Zum Brechungsvermögen vgl. auch BRÜHL, B. 14, 2736. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc.

53, 586). — Mesoconsäuredimethylester liefert bei halbseitiger Verseifung mit kaltem methylalkoholischem Kali nur den  $\alpha$ -Methylester  $HO_2C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (ANSCHÜTZ, A. 353, 144).

**$\beta$ -Monoäthylester, Mesocon- $\beta$ -äthylestersäure**  $C_7H_{10}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) : CH \cdot (O_2H)$ . B. Entsteht im Gemisch mit viel  $\alpha$ -Äthylester bei der halbseitigen Veresterung von Mesoconsäure durch Kochen mit geringprozentiger alkoholischer Salzsäure (ANSCHÜTZ, A. 353, 145). Durch Bromieren von Methylacetessigsäureäthylester und Kochen des Reaktionsproduktes mit Bariumcarbonat in Wasser (CLOEZ, C. r. 110, 585; Bl. [3] 3, 600; ANSCHÜTZ, A. 353, 149). Reinigung wie beim  $\beta$ -Methylester. — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F:  $68^\circ$  (Cl., A.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, ziemlich leicht in Benzol: 100 Tle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  1,49 Tle. (A.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $5,53 \times 10^{-4}$  (A.). —  $NH_4C_7H_9O_4$ . F:  $102-103^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (A.). —  $AgC_7H_9O_4$  (A.).

**$\alpha$ -Monoäthylester, Mesocon- $\alpha$ -äthylestersäure**  $C_7H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Mesoconsäure-diäthylester (28 g) beim Stehen mit KOH (8,5 g) in Alkohol (ANSCHÜTZ, A. 353, 147; vgl. ANSCHÜTZ, DRUGMAN, B. 30, 2651). Im Gemisch mit (weniger)  $\beta$ -Äthylester bei der halbseitigen Veresterung der Mesoconsäure durch Kochen mit geringprozentiger alkoholischer Salzsäure (A.). — Nadeln (aus Benzol). F:  $67^\circ$ .  $Kp_{14}$ :  $141,6^\circ$  bis  $142,2^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, leicht in Benzol, schwer in kaltem Petroläther. 100 Tle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  1,91 Tle. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $3,42 \times 10^{-4}$ . —  $NH_4C_7H_9O_4$ . F:  $127-128^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (A.). —  $AgC_7H_9O_4$  (A.).

**$\alpha$ -Methylester- $\beta$ -äthylester**  $C_8H_{12}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz des  $\alpha$ -Methylesters mit Äthyljodid in Äther (ANSCHÜTZ, A. 353, 166). —  $Kp_{13}$ :  $97-98^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,076.

**$\beta$ -Methylester- $\alpha$ -äthylester**  $(C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)$ . B. Aus dem Silbersalz des  $\alpha$ -Äthylesters mit Methyljodid in Äther (ANSCHÜTZ, A. 353, 165). —  $Kp_{12}$ :  $95,2-95,6^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,079.

**Diäthylester**  $C_9H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Behandlung von Mesoconsäure mit Alkohol und Salzsäure (PETRI, B. 14, 1634; PERKIN, B. 14, 2543). —  $Kp_{760}$ :  $229^\circ$  (korr.) (PETRI; ANSCHÜTZ, B. 14, 2785).  $D_4^{20}$ : 1,043 (ANSCHÜTZ, B. 14, 2785);  $D_4^{15}$ : 1,0598;  $D_4^{10}$ : 1,0492;  $D_4^0$ : 1,0415 (PERKIN, Soc. 53, 585);  $D_4^{20, vac}$ : 1,04675 (KNOPS, A. 248, 196).  $n_D^{20}$ : 1,4499 (GLADSTONE, Soc. 45, 246);  $n_D^{15}$ : 1,446185;  $n_D^{10}$ : 1,449361;  $n_D^0$ : 1,464471 (KNOPS). Zum Brechungsvermögen vgl. auch BRÜHL, B. 14, 2736. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 53, 585. — Mesoconsäurediäthylester liefert bei halbseitiger Verseifung mit kaltem alkoholischem Kali nur den  $\alpha$ -Äthylester  $HO_2C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (ANSCHÜTZ, A. 353, 147).

**Di-akt.-amylester**  $C_{15}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Durch Behandlung von Mesoconsäure mit linksdrehendem Amylalkohol (vgl. Bd. I, S. 385) und Chlorwasserstoff (WALDEN, Ph. Ch. 20, 382). —  $Kp_{20}$ :  $183-184^\circ$  (korr.);  $D_4^{20, vac}$ : 0,9698;  $n_D^{20}$ : 1,4548;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+5,93^\circ$  (WALDEN, Ph. Ch. 20, 382, 577). Rotationsdispersion: WALDEN, Ph. Ch. 55, 21.

**Dimethylester des Mesoconsäure- $\beta$ -anhydrids, [Mesacon- $\alpha$ -methylestersäure]-anhydrid**  $C_{12}H_{14}O_7 = O[CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$ . B. Aus Mesoconsäure- $\alpha$ -monomethylester und Phosphorpentachlorid in Chloroform, neben Mesoconsäure- $\alpha$ -methylester- $\beta$ -chlorid (ANSCHÜTZ, A. 353, 158, 163). — Öl.  $Kp_{13}$ :  $190-195^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,232. — Zieht langsam Wasser an unter Bildung von Mesoconsäure- $\alpha$ -monomethylester. Durch Einw. von  $NH_3$  auf die ätherische Lösung entsteht das Ammoniumsalz von Mesoconsäure- $\alpha$ -monomethylester und Mesoconsäure- $\alpha$ -methylester- $\beta$ -amid.

**Dimethylester des Mesoconsäure- $\alpha$ -anhydrids, [Mesacon- $\beta$ -methylestersäure]-anhydrid**  $C_{12}H_{14}O_7 = [CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO]_2O$ . B. Aus Mesoconsäure- $\beta$ -monomethylester und Phosphorpentachlorid in Chloroform, neben Mesoconsäure- $\beta$ -methylester- $\alpha$ -chlorid (ANSCHÜTZ, A. 353, 162). — Gelbes Öl.  $Kp_{13}$ :  $190-195^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,263. — Die ätherische Lösung liefert mit  $NH_3$  das Ammoniumsalz von Mesoconsäure- $\beta$ -monomethylester und Mesoconsäure- $\beta$ -methylester- $\alpha$ -amid.

**Diäthylester des Mesoconsäure- $\beta$ -anhydrids, [Mesacon- $\alpha$ -äthylestersäure]-anhydrid**  $C_{14}H_{18}O_7 = O[CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . B. Aus Mesoconsäure- $\alpha$ -monoäthylester und  $PCl_5$  in Chloroform, neben Mesoconsäure- $\alpha$ -äthylester- $\beta$ -chlorid (ANSCHÜTZ, A. 353, 161, 164). Durch Erhitzen von Mesoconsäure- $\alpha$ -äthylester- $\beta$ -chlorid mit 1 Mol.-Gew. Mesoconsäure- $\alpha$ -monoäthylester (A.). —  $Kp_{13}$ :  $202-203^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,159. — Liefert in Äther mit  $NH_3$  das Ammoniumsalz von Mesoconsäure- $\alpha$ -monoäthylester.

**Diäthylester des Mesoconsäure- $\alpha$ -anhydrids, [Mesacon- $\beta$ -äthylestersäure]-anhydrid**  $C_{14}H_{18}O_7 = [C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO]_2O$ . B. Aus Mesoconsäure- $\beta$ -monoäthyl-

ester und  $\text{PCl}_5$  in Chloroform, neben Mesaconsäure- $\beta$ -äthylester- $\alpha$ -chlorid (ANSCHÜTZ, A. 353, 162, 164). —  $\text{Kp}_{14}$ : 200–205°.  $\text{D}_{20}^{\text{m}}$ : 1,187. — Liefert in ätherischer Lösung mit  $\text{NH}_3$  das Ammoniumsalz von Mesaconsäure- $\beta$ -monoäthylester und Mesaconsäure- $\beta$ -äthylester- $\alpha$ -amid.

**Mesaconsäure- $\alpha$ -methylester- $\beta$ -chlorid**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl} = (\text{ClOC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Mesaconsäure- $\alpha$ -monomethylester und  $\text{PCl}_5$  in Chloroform (ANSCHÜTZ, A. 353, 159). —  $\text{Kp}_{13}$ : 80°.  $\text{D}_{20}^{\text{m}}$ : 1,224. — Liefert mit Wasser Mesaconsäure- $\alpha$ -monomethylester zurück.

**Mesaconsäure- $\beta$ -methylester- $\alpha$ -chlorid**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{COCl}$ . B. Aus Mesaconsäure- $\beta$ -monomethylester und  $\text{PCl}_5$  in Chloroform (ANSCHÜTZ, A. 353, 160). —  $\text{Kp}_{13}$ : 79–80°;  $\text{Kp}_{20}$ : 92–93°.  $\text{D}_{20}^{\text{m}}$ : 1,232. — Liefert mit Wasser Mesaconsäure- $\beta$ -monomethylester zurück.

**Mesaconsäure- $\alpha$ -äthylester- $\beta$ -chlorid**  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl} = (\text{ClOC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Mesaconsäure- $\alpha$ -monoäthylester und  $\text{PCl}_5$  in Chloroform (ANSCHÜTZ, A. 353, 161). —  $\text{Kp}_{13}$ : 86–87°.  $\text{D}_{20}^{\text{m}}$ : 1,173.

**Mesaconsäure- $\beta$ -äthylester- $\alpha$ -chlorid**  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{COCl}$ . B. Aus Mesaconsäure- $\beta$ -monoäthylester und  $\text{PCl}_5$  in Chloroform (ANSCHÜTZ, A. 353, 161). —  $\text{Kp}_{13}$ : 88–90°;  $\text{Kp}_{16}$ : 92–93°.  $\text{D}_{20}^{\text{m}}$ : 1,184.

**Mesaconsäuredichlorid, Mesaconylechlorid**  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{Cl}_2 = (\text{ClOC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{COCl}$ . B. Aus Mesaconsäure und Phosphorpentachlorid (PETRI, B. 14, 1635). Wurde von PETRI auch bei der Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf Citraconsäureanhydrid erhalten (vgl. aber GERHARDT, CHIOZZA, A. 87, 294; STRECKER, B. 15, 1640). Durch Einw. von Thionylchlorid auf Mesaconsäure (H. MEYER, M. 22, 423). —  $\text{Kp}_{14}$ : 64–65° (ANSCHÜTZ, A. 353, 190). — Liefert bei der Einw. von Brom und Eisen Bromcitraconsäureanhydrid (VANDEVELDE, C. 1900 I, 404). Reagiert mit Anilin (bezw. p-Toluidin) unter Bildung von Mesaconsäure- $\beta$ -chlorid- $\alpha$ -anilid (bezw.  $\alpha$ -toluidid)  $\text{ClOC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{R}$  (A.).

**Mesaconsäure- $\beta$ -monoamid, Mesacon- $\beta$ -amidsäure**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus ihren Estern durch Stehen mit der berechneten Menge KOH in Alkohol (ANSCHÜTZ, A. 353, 172). — Krystalle aus Wasser. F: 174°. —  $\text{NH}_4\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{N}$ . Nadeln. F: 144–146°. Sehr hygroskopisch. Löslich in Alkohol, Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Petroläther. —  $\text{AgC}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{N}$ . Weiße Nadelchen.

**Mesaconsäure- $\alpha$ -monoamid, Mesacon- $\alpha$ -amidsäure**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus ihren Estern beim Stehen mit der berechneten Menge KOH in Alkohol (ANSCHÜTZ, A. 353, 175). Das Ammoniumsalz entsteht aus Mesaconsäure- $\alpha$ -monomethyl- (oder -äthyl-)ester beim Stehen mit gesättigtem wäbr. Ammoniak (A.). — Krystalle (aus Wasser). F: 222°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, Aceton, sehr wenig in Äther, unlöslich in Benzol, Chloroform. —  $\text{NH}_4\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{N}$ . Nadeln aus Alkohol. F: 183–184°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform. —  $\text{AgC}_5\text{H}_6\text{O}_3\text{N}$ . Pulver.

**Mesaconsäure- $\alpha$ -methylester- $\beta$ -amid**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Mesaconsäure- $\alpha$ -methylester- $\beta$ -chlorid in Äther durch  $\text{NH}_3$  (ANSCHÜTZ, A. 353, 169, 170). Neben dem Ammoniumsalz des Mesaconsäure- $\alpha$ -monomethylesters aus [Mesacon- $\alpha$ -methylestersäure]-anhydrid in Äther durch  $\text{NH}_3$  (A., A. 353, 163). Aus dem Silbersalz des Mesaconsäure- $\beta$ -monoamides mit Methyljodid (A., A. 353, 170). — Nadeln (aus Äther). F: 103°.

**Mesaconsäure- $\beta$ -methylester- $\alpha$ -amid**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus Mesaconsäure- $\beta$ -methylester- $\alpha$ -chlorid in Äther durch  $\text{NH}_3$  (ANSCHÜTZ, A. 353, 169). Neben dem Ammoniumsalz des Mesaconsäure- $\beta$ -monomethylesters aus [Mesacon- $\beta$ -methylestersäure]-anhydrid in Äther durch  $\text{NH}_3$  (A., A. 353, 163). Aus dem Silbersalz des Mesaconsäure- $\alpha$ -monoamides mit Methyljodid (A., A. 353, 174). — Anscheinend quadratische Säulen (aus absolutem Äther). F: 117°. Sehr leicht löslich in Aceton, weniger in Chloroform und Benzol, schwer in Äther.

**Mesaconsäure- $\alpha$ -äthylester- $\beta$ -amid**  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Mesaconsäure- $\alpha$ -äthylester- $\beta$ -chlorid in Äther durch  $\text{NH}_3$  (ANSCHÜTZ, A. 353, 171). Aus dem Silbersalz des Mesaconsäure- $\beta$ -monoamides beim Stehen mit Äthyljodid (A.). — Prismen. F: 78°. Sehr leicht löslich in Aceton, weniger löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform; ziemlich schwer in Äther, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Petroläther.

**Mesaconsäure- $\beta$ -äthylester- $\alpha$ -amid**  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus Mesaconsäure- $\beta$ -äthylester- $\alpha$ -chlorid in Äther durch  $\text{NH}_3$  (ANSCHÜTZ, A. 353, 174). Neben dem Ammoniumsalz des Mesaconsäure- $\beta$ -monoäthylesters aus [Mesacon- $\beta$ -äthylestersäure]-anhydrid in Äther durch  $\text{NH}_3$  (A., A. 353, 165). Aus dem Silbersalz des Mesaconsäure- $\alpha$ -monoamides mit Äthyljodid (A., A. 353, 174). — Harte Kryställchen (aus Äther).

F: 96°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol und Chloroform, schwer in Äther, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

**Mesaconsäurediamid**  $C_5H_8O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Mesaconsäuredimethylester und konz. wäsr. Ammoniak in der Kälte (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 479; O. STROCKER, B. 15, 1641). — Durchsichtige Platten (aus Wasser). F: 176,5° (St.), 177–177,5° (D.).

**Chlormesaconsäure**  $C_5H_8O_4Cl = HO_2C \cdot C(CH_3) : CCl \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben Citraconsäureanhydrid beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. Citradichlorbrenzweinsäure in 2 Tln. Wasser mit 1 Tl. einer konz. Kalilösung unter Kühlung (MICHAEL, TISSOT, J. pr. [2] 46, 389). Entsteht auch neben Chlorcitraconsäureanhydrid aus Mesadichlorbrenzweinsäure und alkoholischem Kali (M., T., J. pr. [2] 46, 392). Beim Kochen von Citradichlorbrenzweinsäure mit Ätzbarytlösung (M., T., J. pr. [2] 52, 339). — Tafeln (aus Äther). F: 208–209°; sublimiert in Platten; schwer löslich in Chloroform und Benzol (M., T., J. pr. [2] 46, 389). —  $BaC_5H_8O_4Cl + 4H_2O$ . Große Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (M., T., J. pr. [2] 46, 389).

**Dichlormesaconsäure**  $C_5H_8O_4Cl_2$ . Eine Säure  $C_5H_8O_4Cl_2$ , die vielleicht eine Dichlormesaconsäure ist, s. S. 772.

**Brommesaconsäure**  $C_5H_8O_4Br = HO_2C \cdot C(CH_3) : CBr \cdot CO_2H$ . B. Entsteht, wenn man Citradibrombrenzweinsäure mit überschüssiger konz. Natronlauge oder Kalilauge behandelt (LOSSEN, GERLACH, B. 27, 1852; MICHAEL, TISSOT, B. 27, 2130; J. pr. [2] 52, 338). — Mikroskopische Prismen (aus Äther + Chloroform) (L., G.). F: 220° (L., G.), 217–218° (M., T.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzol (L., G.; M., T.). Sublimierbar (M., T.). — Zerfällt beim Erhitzen in Bromcitraconsäureanhydrid und Wasser (L., G.). — Das Silbersalz liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 105° (langsamer als bromcitraconsäures Silber)  $CO_2$  und Allylen (M., J. pr. [2] 52, 316). Bei 12-stündigem Kochen mit konz. Natronlauge entsteht Essigsäure (L., G.). Addiert Brom in zerstreutem Licht nicht (BAUER, B. 37, 3319). —  $KC_5H_8O_4Br$ . Prismen; sehr leicht löslich in Wasser (L., G.). —  $Ag_2C_5H_8O_4Br$ . Nadeln (aus heißem Wasser) (L., G.). —  $CaC_5H_8O_4Br + H_2O$ . Krystallinisch; sehr leicht löslich in Wasser (L., G.). Krystallisiert auch in Blättchen mit  $2H_2O$  (M., T.). —  $BaC_5H_8O_4Br + 2H_2O$ . Prismen (aus Wasser); sehr leicht löslich in Wasser (L., G.; M., T.). —  $ZnC_5H_8O_4Br + 8H_2O$ . Monokline (REUTER, C. 1899 II, 179) kurze Prismen (charakteristisch) (L., G.; M., T.).

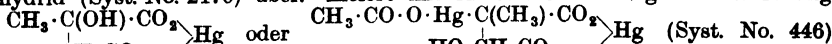
b) *Cis-Form, Methylmaleinsäure, Citraconsäure*  $C_5H_8O_4 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot CO_2H \\ H \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$

B. Citraconsäure bzw. ihr Anhydrid entsteht [unter intermediärer Bildung von Itaconsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, BERTRAM, B. 37, 3970; vgl. SWARTS, J. 1873, 579)] bei der Destillation von Citronensäure (LASSAIGNE, A. ch. [2] 21, 100; DUMAS, A. 8, 17; ROBIQUET, A. 25, 139, 144; vgl. CRASSO, A. 34, 68, 83). Aus Citronensäure durch Einw. von Jodwasserstoffsäure (KÄMMERER, A. 139, 269). Neben Mesaconsäure und Carboxymesaconsäure beim Erhitzen von Chlorpropan- $\alpha,\beta$ -tricarbonsäuretriäthylester mit Salzsäure (BISCHOFF, B. 23, 1934). Citraconsäureanhydrid entsteht bei der Destillation von Itaconensäure (CRASSO, A. 34, 68) sowie Itaconsäureanhydrid bei gewöhnlichem Druck (ANSCHÜTZ, PETRI, B. 13, 1540; vgl. FITTIG, A. 304, 122). Beim Erhitzen von Mesaconsäure auf 250° (SWARTS, J. 1873, 579), sowie beim Erhitzen derselben mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf etwas über 100° (PETRI, B. 14, 1636). Über die Bildung von Citraconsäure beim Belichten von Mesaconsäure mit ultravioletten Strahlen vgl. STROEMER, B. 42, 4870. Citraconsäure bildet sich beim Erhitzen von Citramalsäure  $HO_2C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (CARIUS, A. 129, 160; DEMARÇAY, B. [2] 27, 120; MICHAEL, TISSOT, J. pr. [2] 46, 290). Durch Erhitzen von Milchsäure bzw. Lactylmilchsäure  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  auf 250–260° (ENGELHARDT, A. 70, 243, 246). — *Darst.* Man destilliert Citronensäure in Anteilen von höchstens 250 g möglichst rasch, fraktioniert das Destillat und läßt auf das gebildete Citraconsäureanhydrid Wasser in der Kälte einwirken (CRASSO, A. 34, 54, 68, 70; FITTIG, A. 188, 72; vgl. ROBIQUET, A. 25, 146).

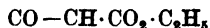
Dünne, flache Nadeln (aus Äther-Ligroin) (FITTIG, LANGWORTHY, A. 304, 147). F: 91° (Zers.) (Fl., LANGW.). Die reine Säure verliert im Exsiccator und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur kaum Wasser (Fl., LANGW.). Kann auch im Vakuum des Kathodenlichts nicht ohne teilweise Anhydridbildung sublimiert werden (HANSEN, B. 42, 214; vgl. KRAFFT, DIJES, B. 28, 2588). Flüchtig mit Wasserdämpfen (infolge von Anhydridbildung);

dies kann zur Trennung der Citraconsäure von Mесаconsäure und Itaconsäure, die nicht mit Wasserdämpfen flüchtig sind, dienen (Fr., Langw., A. 304, 146, 147). D: 1,617 (Schröder, B. 13, 1072). — Leichter löslich in Wasser als Mесаconsäure und Itaconsäure (Franz, M. 15, 213). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: Gal, Werner, Bl. [2] 47, 159. Ist nach Franz (M. 15, 213) in Äther schwerer löslich, nach Fittig, Langworthy (A. 304, 148) in Äther leichter löslich als Mесаconsäure; schwer löslich in kaltem Chloroform, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Ligroin (Fr., Langw.). Brechungsvermögen der wäbr. Lösung: Kanonnikow, J. pr. [2] 31, 342. — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 483,522 Cal. (Luginin, A. ch. [6] 23, 192), 480,0 Cal. (Stohmann, Kleber, Ph. Ch. 10, 417), bei konstantem Druck: 479,7 Cal. (Stohmann, Kleber). — Magnetisches Drehungsvermögen: Perkin, Soc. 53, 580. Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  bei 0°:  $3,69 \times 10^{-3}$  (Kortright, Am. 18, 370), bei 25°:  $3,40 \times 10^{-3}$  (Ostwald, Ph. Ch. 3, 382). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe  $k_2$ :  $0,24 \times 10^{-6}$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt) (Smith, Ph. Ch. 25, 241). Elektrisches Leitvermögen des Natriumsalzes: Ostwald, Ph. Ch. 1, 107. Grad der Farbveränderung von Methylorange-lösungen als Maß der Affinitätskonstante: Veley, Ph. Ch. 57, 165. Neutralisationswärme: Gal, Werner, Bl. [2] 47, 159. Elektrocapillare Funktion: Gouy, A. ch. [8] 8, 331.

Citraconsäure lagert sich, gelöst in Chloroform + Äther, bei Gegenwart von wenig Brom im Sonnenlicht in Mесаconsäure um (Fittig, Langworthy, A. 304, 149). Zerfällt bei der Destillation in Wasser und ihr Anhydrid (Syst. No. 2476) (Crasso, A. 34, 70). Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 120–160° in Itaconsäure (Wilm, A. 141, 29; Aarland, J. pr. [2] 6, 262; Fittig, A. 188, 72), beim Erhitzen auf 180–200° in Mесаconsäure (Swarts, J. 1873, 579) über. Bei der Elektrolyse von citraconsaurem Kalium treten Allylen, Acrylsäure und Mесаconsäure auf (Aarland, J. pr. [2] 7, 142). Durch Oxydation mit Permanganat entsteht Brenztraubensäure (Fittig, Köhl, A. 305, 49). Wird durch Natriumamalgam zu Brenzweinsäure reduziert (Kekulé, A. Spl. 2, 95). Reduktion durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin: Fokin, Zh. 40, 276; C. 1908 II, 1995; Z. Ang. 22, 1499. Läßt man Chlor auf die wäbr. Lösung von Citraconsäure einwirken und dampft dann ein, so entsteht Chlorcitramalsäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Gottlieb, A. 160, 102; vgl. Swarts, J. 1873, 582; Michael, Tissot, J. pr. [2] 46, 388). Chlor, in eine wäbr. Lösung von citraconsaurem Natrium geleitet, erzeugt neben Chlorcitramalsäure Chlormethacrylsäure  $\text{CHCl} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ,  $\alpha, \beta$ -Trichlor-isobuttersäure  $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CCl}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und Trichloracetone (Gottlieb, A. 160, 104; J. pr. [2] 8, 87; 12, 1; Morawski, J. pr. [2] 12, 369; vgl. Swarts, J. 1873, 583; Cloez, A. ch. [6] 9, 176; Schlotterbeck, B. 42, 2562). Mit unterchloriger Säure entsteht Chlorcitramalsäure (Carius, A. 126, 204; Melikow, Feldmann, A. 253, 87). Citraconsäure verbindet sich mit Brom zu Citradibrombrenzweinsäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Kekulé, A. Spl. 2, 96); Einw. von Brom auf citraconsaures Kalium: Cahours, A. ch. [3] 19, 494, 501. Citraconsäure bzw. ihr Anhydrid liefert mit rauchender Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur Citrachlorbrenzweinsäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CCl}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Fittig, Landolt, A. 188, 83). Reagiert analog mit rauchender Bromwasserstoffsäure (Fittig, Landolt, A. 188, 77). Beim Eindampfen einer Lösung von Citraconsäure, die mit Chlorwasserstoffsäure (Fr., L., A. 188, 73) oder Bromwasserstoffsäure (Fr., L., A. 188, 80) versetzt ist, sowie beim Erhitzen von Citraconsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 100° (Kekulé, A. Spl. 2, 94) findet Umlagerung von Citraconsäure in Mесаconsäure statt; vgl. dazu auch Franz, M. 15, 224. Beim Kochen von Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure entsteht zunächst reichlich Mесаconsäure (Gottlieb, A. 77, 268; Baup, A. 81, 96; Fittig, Landolt, A. 188, 73); bei weiterer Einw. von Salpetersäure auf diese oder bei Einw. von konz. Salpetersäure auf Citraconsäure werden Eulyt  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_4$  (s. S. 770) und Dyslyt  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_4$  (s. S. 770) erhalten (Baup, A. 81, 102; Bassett, Z. 1871, 701; Soc. 59, 980; Ciamician, Zatti, G. 19, 264). In geringem Maße erfolgt die Umlagerung von Citraconsäure in Mесаconsäure auch beim Erhitzen mit Schwefelsäure, beim gleichzeitigen Einleiten von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in die siedende wäbr. Lösung von Citraconsäure, ferner bei der Zerlegung von citraconsaurem Kupfer und Blei durch  $\text{H}_2\text{S}$  (Franz, M. 15, 219, 222, 223, 224). Citraconsäure wandelt sich beim Kochen mit Natronlauge zunächst in Itaconsäure und dann in Mесаconsäure um (Fittig, Langworthy, A. 304, 155; vgl. Delisle, A. 269, 82); beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser auf 190° entsteht nur Itaconsäure (Delisle, A. 269, 88). Bei der Einw. von Thionylchlorid (H. Meyer, M. 22, 422) oder von Phosphorpentoxyd in Toluol (Bakunin, G. 30 II, 361) geht Citraconsäure in ihr Anhydrid (Syst. No. 2476) über. Liefert mit Mercuriacetalösung die Verbindung



$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{---}$   $\text{HO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{---}$  (Büllmann, B. 35, 2579). — Geschwindigkeit der Veresterung von Citraconsäure mit Isobutylalkohol: Menschutkin, Zh. 13, 527. Der Diäthylester gibt bei der Kondensation mit Natriummalonsäurediäthylester in Alkohol Methylcyclobutanontricarbonsäuretriäthylester



und  $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäuretetraäthyl-  
 $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH-CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$  ester  $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$  (MICHAEL, *B.* 33, 3757, 3759; 36, 763). Mit p-Toluolsulfinsäure entsteht p-Tolylsulfonbrenzweinsäure  $HO_2C\cdot C(CH_3)(SO_2\cdot C_6H_4)\cdot CH_2\cdot CO_2H$  (KOHLEH, REIMER, *Am.* 31, 176). Citraconsäure gibt mit Anilin in Äther ihr saures Anilinsalz (ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* 254, 131); beim längeren Stehen mit 1 Mol.-Gew. Anilin in Wasser scheidet sich Citraconanilidsäure (Syst. No. 1618) und etwas Citraconanil (Syst. No. 3202) (ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* 254, 134; V. v. RICHTERS *Chemie der Kohlenstoffverbindungen*, 11. Aufl., Bd. I [Bonn 1909], S. 569 und ANSCHÜTZ, *Privatmitt.*; vgl. MICHAEL, PALMER, *Am.* 9, 198), beim Erhitzen mit Anilin für sich oder in wäßr. Lösung Citraconanil (GOTTLIEB, *A.* 77, 277) aus. Reagiert analog mit anderen primären aromatischen Aminen, während mit sekundären und tertiären aromatischen Aminen keine Anilid- bzw. Anilbildung erfolgt (MICHAEL, PALMER, *B.* 19, 1390; *Am.* 9, 200, 193).

Veränderung von Citraconsäure beim Schmelzen der wäßr. Lösung: LE BEL, *Bl.* [3] 11, 294.

Freie Citraconsäure wird von Eisenchlorid in der Kälte nicht verändert; beim Erhitzen mit überschüssigem Eisenchlorid entsteht eine braunrote Färbung, die beim Erkalten verschwindet (AARLAND, *J. pr.* [2] 9, 263). Neutrales citraconsaures Ammonium färbt sich mit Eisenchlorid rot, beim Kochen fällt ein Niederschlag aus, der beim Erkalten sich löst; stark überschüssiges Eisenchlorid erzeugt in der Hitze nur eine rote Färbung (AARLAND).

Salze:  $NH_4C_6H_5O_4$ . Blättchen (CRASSO, *A.* 34, 73). —  $NaC_6H_5O_4$ . Monokline Krystalle (v. LANG, *Sitzungsberichte d. K. Akad. d. Wissensch. Wien* 70, 206). Schwer löslich in kaltem Wasser (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 371). —  $CuC_6H_5O_4 + H_2O$  (bei 102°). Blaue Krystalle (FRANZ, *M.* 15, 217). —  $AgC_6H_5O_4$ . Krystalle, in Wasser viel leichter löslich als das neutrale Salz (GOTTLIEB, *A.* 77, 266). —  $Ag_2C_6H_5O_4$ . Krystallisiert aus siedendem Wasser in langen Nadeln, aus kalter Lösung in Säulen mit  $1H_2O$  (CRASSO). —  $Ca(C_6H_5O_4)_2 + 3H_2O$ . Monokline (BODEWIG, *J.* 1881, 731) Krystalle (CRASSO). —  $CaC_6H_5O_4 + 5H_2O$ . Tafeln oder Nadeln (KÄMMERER, *A.* 148, 326; FITTIG, *A.* 188, 65). Hält bei 100°  $1H_2O$  zurück (F.). —  $Sr(C_6H_5O_4)_2 + 3H_2O$ . Krystalle (CRASSO). —  $Ba(C_6H_5O_4)_2 + H_2O$ . Krystalle (CRASSO). —  $BaC_6H_5O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen (ENGELHARDT, *A.* 70, 246; KÄMMERER, *A.* 170, 191; vgl. CRASSO). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem; 100 Tle. Lösung enthalten bei 12° 0,29 Tle. wasserfreies Salz (FITTIG, LANGWORTHY, *A.* 304, 147). —  $Pb(C_6H_5O_4)_2$ . Krystalle (DUMAS, *A.* 8, 22; GOTTLIEB, *A.* 77, 267). —  $PbC_6H_5O_4$ . Krystallinisches Pulver (CRASSO; vgl. DUMAS). —  $PbC_6H_5O_4 + PbO$ . Weißes, in Wasser fast unlösliches Krystallpulver (CRASSO; OTTO, *A.* 127, 181).

Umwandlungsprodukte unbekannter Struktur aus Citraconsäure.

Eulyt  $C_6H_5O_4N_4$ . *B.* Neben Dyslyt aus Citraconsäure und konz. Salpetersäure (BAUP, *A.* 81, 102; BASSETT, *Z.* 1871, 701; CIAMICIAN, ZATTI, *G.* 19, 264). Beide Verbindungen entstehen auch aus Citraconsäure, sowie aus Mesaconsäure durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (BASSETT, *Soc.* 59, 980). — *Darst.* Man erwärmt 10 g Citraconsäure, gelöst in 10 g Wasser, mit 15 g Salpetersäure (D: 1,42) am Kühler, bewirkt durch Schütteln das Festwerden des Reaktionsproduktes, wäscht es mit Wasser und wenig kaltem Alkohol und unterwirft es einer fraktionierten Krystallisation aus zur Lösung unzureichenden Mengen siedenden 80%igen Alkohols; zunächst krystallisiert Dyslyt (BASSETT, *Soc.* 59, 980). — Prismen (aus Chloroform) (BASS., *Z.* 1871, 701). F: 102,8° (BASS., *Soc.* 59, 979). Scheint bei sehr vorsichtigem Erhitzen unzersetzt zu sublimieren (BAUP, BASSETT, *Z.* 1871, 701); zersetzt sich bei hoher Temperatur unter Entwicklung salpetriger Dämpfe. Löslich bei 10° in 170 Tln. Alkohol von 88% und in 10000 Tln. Wasser (BAUP). Unlöslich in Petroläther. leicht löslich in Benzol und Essigester (C., Z.). — Wird von alkoholischem Kali unter Bildung von salpetrig-saurem Salz und braunem Harz zersetzt (BASSETT, *Z.* 1871, 701). Jod und Kali erzeugen Jodoform (ANGELI, *B.* 24, 1303; *G.* 21 II, 33). Sehr beständig gegen Säuren (ANGELI). Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfat entsteht ein Körper, dessen Phenylhydrazinderivat  $C_{18}H_{18}O_4N_6$  orangegelbe Blättchen bildet und bei 110–111° schmilzt (ANGELI).

Dyslyt  $C_6H_5O_4N_4$ . *B.* und *Darst.* s. bei Eulyt (BAUP, *A.* 81, 102; BASSETT, *Z.* 1871, 701; *Soc.* 59, 980). — Lange feine Nadeln (aus Alkohol) (BAUP; BASSETT, *Z.* 1871, 701; *Soc.* 59, 980). F: 200,5° (BASSETT, *Soc.* 59, 979). Löslich bei 10° in 2200 Tln. Alkohol von 88% und in 1500 Tln. Alkohol von 97%; in Wasser fast unlöslich (BAUP). — Gibt mit alkoholischem Kali salpetrig-saures Salz (BASSETT, *Z.* 1871, 702).

Dimethylester der Citraconsäure  $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot C(CH_3)\cdot CH\cdot CO_2\cdot CH_3$ . *B.* Durch Sättigen einer Lösung von Citraconsäure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff in der Kälte (PERKIN, *B.* 14, 2541; ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2785). Aus dem Silbersalz der Citraconsäure und Methyljodid (P., *B.* 14, 2541). — Aromatisch riechendes Öl. Kp: 210,5° (korr.)

(ANSCHÜTZ, PERKIN, *Soc.* 53, 583).  $D_{11}^{25}$ : 1,1172 (ANSCHÜTZ);  $D_1^{25}$ : 1,1312;  $D_2^{25}$ : 1,1208;  $D_{25}^{25}$ : 1,1131 (P., *Soc.* 53, 583);  $D_{10}^{25}$ : 1,10903 (KNOPS, *A.* 248, 197). Löslich in 35 Thn. Wasser von 15° (P., *B.* 14, 2541).  $n_D^{15}$ : 1,4504 (GLADSTONE, *Soc.* 45, 246);  $n_D^{20}$ : 1,44236;  $n_D^{25}$ : 1,447532;  $n_D^{30}$ : 1,462006 (KNOPS). Zum Brechungsvermögen vgl. auch BRÜHL, *B.* 14, 2736. Magnetisches Drehungsvermögen: P., *Soc.* 53, 583. — Verbindet sich mit Diazoessigsäuremethylester zu Methylpyrazolintricarbonsäuretrimethylester (BUCHNER, DESSAUER, *B.* 27, 877).

**Diäthylester**  $C_8H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Behandlung von Citraconsäure in Alkohol mit Chlorwasserstoff (PETRI, *B.* 14, 1634; PERKIN, *B.* 14, 2542; vgl. ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2786; STRECKER, *B.* 15, 1639). Aus dem Silbersalz der Citraconsäure und Äthyljodid (PERKIN, *Soc.* 53, 582). — Flüssig. Kp: 231° (korr.) (PETRI; ANSCHÜTZ), 230,3° (korr.) (PERKIN, *Soc.* 53, 582).  $D_4^{25}$ : 1,047 (ANSCHÜTZ);  $D_1^{25}$ : 1,0567 (PERKIN, *Soc.* 53, 582);  $D_{10}^{25}$ : 1,0471 (PERKIN, *Soc.* 69, 1173);  $D_{25}^{25}$ : 1,0395 (PERKIN, *Soc.* 53, 582);  $D_{30}^{25}$ : 1,0137 (PERKIN, *Soc.* 69, 1173);  $D_{10}^{20}$ : 1,06143 (KNOPS, *A.* 248, 198).  $n_D^{15}$ : 1,4459 (GLADSTONE, *Soc.* 45, 246);  $n_D^{20}$ : 1,443669;  $n_D^{25}$ : 1,446776;  $n_D^{30}$ : 1,460907 (KNOPS). Zum Brechungsvermögen vgl. auch BRÜHL, *B.* 14, 2736. Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 53, 583; 69, 1237.

**Di-akt.-amylester**  $C_{12}H_{22}O_4 = C_5H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_5H_9$ . *B.* Aus Citraconsäureanhydrid und linksdrehendem Amylalkohol (vgl. Bd. I, S. 385) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 382). — Kp<sub>25</sub>: 179° (korr.);  $D_{10}^{25}$ : 0,9661;  $n_D^{25}$ : 1,4500;  $[\alpha]_D^{25}$ : +4,14° (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 382, 572). Rotationsdispersion: WALDEN, *Ph. Ch.* 55, 21.

**Citraconsäureanhydrid**  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot CO \\ | \\ CH \cdot CO \end{matrix} > O$  s. Syst. No. 2476.

**Citraconsäuredichlorid, Citraconylchlorid**  $C_5H_4O_2Cl_2 = ClOC \cdot C(CH_3) : CH \cdot COCl$ . *B.* Aus Citraconsäure und Phosphorpentachlorid (O. STRECKER, *B.* 15, 1640; vgl. GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 294). — Flüssig. Kp<sub>17,5</sub>: 95°;  $D_{16,4}^{25}$ : 1,408 (St.).

**Citraconsäurediamid**  $C_5H_8O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Citraconsäuredimethylester und konz. wäbr. Ammoniak in der Kälte (O. STRECKER, *B.* 15, 1640). — Glasglänzende dünne Tafeln, die beim Liegen matt und undurchsichtig werden. Bräunt sich gegen 184° und zersetzt sich bei 185–187° in  $NH_3$  und Citraconimid (Syst. No. 3202). Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, gar nicht in Äther.

**Chlorcitraconsäure**  $C_5H_7O_4Cl = HO_2C \cdot C(CH_3) : CCl \cdot CO_2H$ . *B.* Das Anhydrid (s. Syst. No. 2476) entsteht bei der trocknen Destillation von Chlorcitraconsäure  $HO_2C \cdot C(CH_3) : (OH) \cdot CHCl \cdot CO_2H$  (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 8, 73). Bei der trocknen Destillation von Citradichlorbrenzweinsäure (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 385). Beim Erhitzen von Citradichlorbrenzweinsäure sowie Mesadichlorbrenzweinsäure mit Wasser, neben anderen Produkten (M., T.; vgl. SWAERTS, *J.* 1873, 582). Bei der Einw. von Kalilauge auf Citradichlorbrenzweinsäure sowie Mesadichlorbrenzweinsäure, neben Chlormesaconsäure (M., T.). Beim Versetzen einer Lösung von Trichloracetylchloromethacrylsäure  $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : C(CH_3) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 282) in Soda mit Natronlauge (ZINCKE, FUCHS, *B.* 26, 512). — Die freie Säure konnte nicht isoliert werden: beim Zerlegen ihrer Salze (des Bariumsalzes mit Schwefelsäure) wird sofort das Anhydrid in Freiheit gesetzt (G.). Durch Zink und Salzsäure wird dieses in Brenzweinsäure übergeführt (G.). — Salze:  $AgC_5H_4O_4Cl$ . Kleine Prismen (G.). —  $Ag_2C_5H_3O_4Cl$ . Sehr kleine Krystalle, in kaltem Wasser schwer löslich. In der Wärme ziemlich beständig (G., S.). —  $CaC_5H_3O_4Cl$ . Mikroskopische Warzen, wenig löslich in Wasser (S.). —  $BaC_5H_3O_4Cl + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser, noch weniger in Alkohol (G.). —  $PbC_5H_3O_4Cl$ . Amorphes, wenig lösliches Pulver (G.).

**Dichlorcitraconsäure**  $C_5H_4O_4Cl_2$ . Eine Säure  $C_5H_4O_4Cl_2$ , welche vielleicht eine Dichlorcitraconsäure ist, s. S. 772.

**Bromcitraconsäure**  $C_5H_7O_4Br = HO_2C \cdot C(CH_3) : CBr \cdot CO_2H$ . *B.* Das Anhydrid (s. Syst. No. 2476) entsteht beim Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit Brom auf 140° (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 351; 2, 103). Durch Einw. von Brom und Eisen auf Mesaconylchlorid (VANDEVELDE, *C.* 1900 I, 404). Durch Erhitzen von Brommesaconsäure (LOSSEN, GERLACH, *B.* 27, 1855). Bei der Destillation von Citradibrombrenzweinsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 97, 106). Beim Eintragen von  $Ag_2O$  in eine kalte, verdünnte Lösung von Citradibrombrenzweinsäure (BOURGAIN, *Bl.* [2] 31, 252). Bei der Destillation der Mesadibrombrenzweinsäure (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 469). Durch Erhitzen von Mesadibrombrenzweinsäure mit 5 Thn. Wasser (FITTIG, KRUSEMARK, *A.* 208, 16). Beim Erhitzen von Brenz-

weinsäure mit Brom und Wasser auf 120° (LAGERMARCK, Z. 1870, 299; FITTIG, KEUSEMARK, A. 206, 19; vgl. BOURGOIN, Bl. [2] 28, 99; A. ch. [5] 12, 421). Beim Eintragen von 1 Tl.

Tribrom- $\beta$ -thiotolen  $\begin{array}{c} \text{CBr} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CBr} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CBr} \end{array}$  in 10 Tle. auf -18° gekühlte Salpetersäure (D: 1,52)

(ANGELI, CIAMICIAN, B. 24, 76). — Die freie Säure konnte nicht isoliert werden, da sie schon beim Eindampfen im Wasserbade und selbst beim Stehen über Schwefelsäure in ihr Anhydrid übergeht (KEKULÉ, A. Spl. 2, 104). Dasselbe wird von Natriumamalgam in Brenzweinsäure übergeführt (L.). Liefert bei der Reduktion mit Zink und Wasser neben Brenzweinsäure Mesaconsäure (MICHAEL, J. pr. [2] 52, 318). Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Sodalösung (F., KR.). Einw. von Kalilauge: BOURGOIN, Bl. [2] 32, 388. Das Silbersalz entwickelt beim Erhitzen mit Wasser auf 105° schneller  $\text{CO}_2$  als brommesaconsaures Silber (MICHAEL, J. pr. [2] 52, 316) und liefert dabei Allylen (BOURGOIN, Bl. [2] 28, 459; M., J. pr. [2] 52, 316). — Salze:  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{Br}$ . Weiße Krystallmasse, leicht löslich in Wasser (LAGERMARCK). —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{Br}$ . Zerfließliche, krystallinische Masse (L.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{Br}$ . Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag (KE., A. Spl. 2, 105; L.), unlöslich in Wasser (KE., A. Spl. 2, 105; L.). —  $\text{CaC}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{Br} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Charakteristische Krystalle, aus heißer wäßriger Lösung; schwer löslich in Wasser (F., KR.). —  $\text{CaC}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{Br} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch, leicht löslich in Wasser, daraus durch absoluten Alkohol fällbar (L.). —  $\text{BaC}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{Br}$ . Prismen. Schwer löslich in Wasser (L.). —  $\text{BaC}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ . Scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in der Hitze in feinen Nadeln ab, die sich später zu Blättern zusammenlegen (F., KR.).

o) Derivat einer *Methylbutendisäure*, dessen *sterische Konfiguration unbekannt* ist.

**Äthylester-nitril,  $\beta$ -Cyan-crotonsäure-äthylester**  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2\text{N} = \text{NC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei mehrwöchigem Stehen von Acetessigsäureäthylester mit salzsaurem Formamidin und  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Soda (in 10%iger Lösung) (PINNER, B. 18, 2846). — Lange, breite, seidengänzende Nadeln (aus Äther). F: 70–71°. Leicht löslich außer in Wasser. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

#### 4. Derivat einer *Dicarbonsäure* $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ *unbekannter Struktur*.

**Säure**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{Cl}_2$ . [Ist nach Auffassung SCHREDDERS (A. 177, 291) ein Dichlorderivat der Itaconsäure, Mesaconsäure oder Citraconsäure.] B. Man erhitzt Gallussäure mit Kaliumchlorat und Salzsäure auf 90°, extrahiert mit Äther, trennt aus dem Ätherabdampfungsrückstand die auskrystallisierende Trichlorbrenztraubensäure  $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 279) ab und kocht die verdünnte Mutterlauge mit Zinn und Salzsäure; man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und nimmt mit Äther auf (SCHREDDER, A. 177, 282, 288). — Krystallographisches: DITSCHNEIDER, A. 177, 289. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, zerfließt in Alkohol und Äther. — Reduziert Silber- und Kupfersalze. Wird von Natriumamalgam in Brenzweinsäure übergeführt. Kann mit Alkalien ohne Zersetzung erhitzt werden. —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{Cl}_2)_2$ . Mikroskopische Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{Cl}_2)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{BaC}_6\text{H}_2\text{O}_4\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen.

#### 5. *2-Methylsäure-buten-(2)-säure-(1), $\alpha$ -Propylen- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, $\alpha$ -Carboxy-crotonsäure, Äthylidenmalonsäure* $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

Eine Säure — *Crotaconsäure* —, der vielleicht die Konstitution  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$  zukommt, entsteht, wenn man den Äthylester der (bei 99,2° schmelzenden)  $\alpha$ -Chlor-crotonsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  mit 2 Mol.-Gew. Cyankalium in wäßr.-alkoholischer Lösung in der Kälte in Cyanocrotonsäure überführt und diese mit Salzsäure verseift (CLAUS, A. 191, 69, 72; 74). — Krystalle. F: 119°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Zerfällt oberhalb 130° in  $\text{CO}_2$  und Crotonsäure (?). Verbindet sich mit  $\text{HBr}$  zu einer bei 141° schmelzenden Säure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}$ . —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{KC}_6\text{H}_5\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Hygroskopische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$ . Flockiger Niederschlag. —  $\text{PbC}_6\text{H}_4\text{O}_4$ . Pulver. Unlöslich in Wasser.

**Crotaconsäuredimethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$  (?). B. Aus dem Silbersalz der Crotaconsäure und Methyljodid (CLAUS, A. 191, 77). — Flüssig, nicht flüchtig. D<sub>4</sub>: 1,14.

**Äthylidenmalonsäurediäthylester**  $C_8H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . [Nach BRAUN (M. 17, 212) erscheint es nicht ausgeschlossen, daß dieses Produkt ein Gemisch von  $CH_3 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  und  $CH_2 : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  gewesen ist.] B. Bei 2-tägigem Erhitzen eines Gemenges von 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester, 2 Mol.-Gew. Acetaldehyd und  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf  $100^\circ$ ; man entfernt aus dem Produkte durch Erhitzen zunächst den überschüssigen Aldehyd und Malonsäureester und fraktioniert den Rückstand im Vakuum, wobei erst Äthylidenmalonsäurediäthylester, dann Äthylidendimalonsäuretetraäthylester übergeht (KOMNENOS, A. 218, 157). — Ätherisch, etwas nach Campher riechendes Öl (Ko.).  $Kp_{13}$ :  $111-111,5^\circ$  (KNOEVENAGEL, BRUNSWIG, B. 35, 2179 Anm.);  $Kp_{17}$ :  $115-118^\circ$  (Ko.).  $D^{15}_D$ : 1,0435 (Ko.). — Bei längerem Stehen mit Barytwasser in der Kälte entstehen Oxyäthylmalonsäure  $C_5H_8O_6$ , Malonsäure, Acetaldehyd und Alkohol (Ko.). Beim Verseifen durch wäbr.-alkoholische Kalilauge scheint zunächst Äthylidenmalonsäure gebildet zu werden, daneben aber auch Malonsäure (und Acetaldehyd); unterwirft man daher die erhaltenen freien Säuren der Destillation, so geht unter Kohlendioxyd-Entwicklung das Anhydrid der Äthylidendiessigsäure über (Ko.). Beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Cyankalium in Alkohol entstehen  $\beta$ -Cyan-buttersäureäthylester und  $CO_2$  (BREDT, KALLEN, A. 293, 351). Verbindet sich beim Kochen mit Malonsäurediäthylester zu Äthylidendimalonsäuretetraäthylester (Ko.). Liefert mit Acetessigester in Gegenwart von Natriumäthylat

Methyl-cyclohexandion-dicarbonsäurediäthylester  $CH_2 - CO - CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (KNOEVENAGEL, A. 289, 170). Addiert Acetylacetonimid unter Bildung der Verbindung  $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ , während bei der Vereinigung mit Benzoylacetonimid (bei  $135^\circ$ ) unter gleichzeitiger Abspaltung von Alkohol sich das Tetrahydropyridinderivat  $C_{17}H_{15}O_4N$  (Syst. No. 3367) bildet (KNOEVENAGEL, B. 36, 2189). Analog wie Benzoylacetonimid reagiert (schon bei gewöhnlicher Temperatur) Acetessigesterimid ( $\beta$ -Amino-crotonsäureäthylester) (KNOEVENAGEL, BRUNSWIG, B. 35, 2179).

**Schwefligsäure-Verbindung des Äthylidenmalonsäurediäthylesters**  $C_8H_{16}O_4S$ . B. Durch 18-stündiges Schütteln von Äthylidenmalonsäurediäthylester mit wäbriger, etwa 6%iger schwefliger Säure (KNOEVENAGEL, MORISSE, B. 37, 4057). Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Äthylidenmalonsäurediäthylester und Kaliumdisulfit in molekularem Verhältnis in wäbr. Lösung (Kn., M.). —  $KC_8H_{15}O_4S$ . Krystalle (aus Alkohol). —  $Ba(C_8H_{15}O_4S)_2$ .

**2-Methylsäure-buten-(2)-nitril-(1), Äthylidenmalonsäuremononitril, Äthyliden-cyanessigsäure,  $\alpha$ -Cyan-crotonsäure**  $C_5H_7O_2N = CH_3 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$ . [Nach BRAUN (M. 17, 223) und STRASSMANN (M. 18, 731) könnte es noch fraglich erscheinen ob in dem Produkt  $CH_3 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$  oder  $CH_2 : CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$  oder ein Gemisch der beiden vorliegt.] B. Bei 10-stündigem Erhitzen von Cyanessigsäure mit überschüssigem Acetaldehyd im geschlossenen Rohr auf  $90-95^\circ$  (FIQUET, Bl. [3] 7, 768). — Zerfließliche Nadeln. F:  $92^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. — Zerfällt gegen  $95^\circ$  in  $CO_2$  und Crotonsäurenitril. Beim Erhitzen mit wäbr. Kalilauge entsteht Malonsäure.

Über Salze einer  $\alpha$ -Cyan-crotonsäure (?) (Crotonsäure-mononitril), die aus  $\alpha$ -Chlorcrotonsäureäthylester und Kaliumcyanid entsteht, s. CLAUS, A. 191, 69.

**Trichloräthyliden-malonsäure-diäthylester**  $C_8H_{11}O_4Cl_3 = CCl_3 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen eines Gemisches von Chloral, Malonsäurediäthylester und Essigsäureanhydrid auf  $150-160^\circ$  (KOMNENOS, A. 218, 169). — Dickflüssiges Öl;  $Kp_{23}$ :  $160-164^\circ$  (Kom.). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure  $\gamma,\gamma,\gamma$ -Trichlor-crotonsäure (KOETZ, J. pr. [2] 75, 483).

### 3. Dicarbonsäuren $C_6H_8O_4$ .

**1. Hexen-(2)-disäure,  $\alpha$ -Butylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure,  $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Dihydromuconsäure** (stabile Hydromuconsäure)  $C_6H_8O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Bei gelindem Kochen von Hexen-(3)-disäure mit der 10-fachen Gewichtsmenge 20%iger Natronlauge bis zur Bildung eines Niederschlages (RUPE, A. 256, 14). — Blättchen (aus heißem Wasser). F:  $168-169^\circ$ . 1 TL löst sich bei Zimmertemperatur in 111 Tln. Wasser; sehr wenig löslich in Äther (R.). Molekulare Verbrennungswärme: 629,1 Cal. (STOHMANN, Ph. Ch. 10, 417). Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, A. 256, 15; SMITH, Ph. Ch. 25, 213. Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 249. —  $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Dihydromuconsäure wird von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu Bernsteinsäure oxydiert (R.). Brom erzeugt eine bei  $158-160^\circ$  schmelzende Bromdihydromuconsäure (s. unter No. 3); dagegen liefert der Dimethylester mit Brom  $\alpha,\beta$ -Dibrom-adipinsäuredimethylester (R.).

**Dimethylester**  $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Man behandelt  $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Dihydromuconsäure folgeweise mit Phosphorpentachlorid und mit Methylalkohol (RUPE, A. 256, 21). — Gelbes Öl, das in einer Kältemischung zu Nadeln erstarrt.

## Halogenierte Dihydromuconsäuren s. unter No. 3.

**2. Hexen-(3)-disäure,  $\beta$ -Butylen- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Dihydromuconsäure** (labile Hydromuconsäure)  $C_6H_8O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Dichlormuconsäure  $C_6H_4O_4Cl_2$  (Syst. No. 180) mit Natriumamalgam (BODE, A. 132, 98; RUPE, A. 256, 9), mit Zinkstaub und Eisessig (RUPE) oder besser mit Zinn und Salzsäure (RUHEMANN, BLACKMAN, Soc. 57, 371, 936). Durch Reduktion von  $\beta$ -Dichlormuconsäure  $C_6H_4O_4Cl_2$  mit Natriumamalgam oder mit Zinn und Salzsäure (RUHEMANN, BLACKMAN, Soc. 57, 936). Beim Behandeln von Diacetylendicarbonsäure  $HO_2C \cdot C : C : C : CO_2H$  mit Natriumamalgam (BAEYER, B. 18, 680). Aus Muconsäure  $HO_2C \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  durch Behandeln mit Natriumamalgam (RUPE, A. 256, 26). Der Diäthylester entsteht neben anderen Produkten bei 8-stündigem Erhitzen von 450 g  $\beta$ -Jod-propionsäureäthylester mit 360 g Dinatriumäthantetracarbonsäuretetraäthylester auf 200° (SILBERRAD, Soc. 85, 612). — Zugespitzte Prismen (aus Wasser) (RUPE). F: 195° (BODE; RUPE). Löslich in 170 Tln. Wasser von 15°, leicht in heißem Wasser und in Alkohol, schwerer in Äther (RUPE). Molekulare Verbrennungswärme: 629,4 Cal. (STOHMANN, Ph. Ch. 10, 417). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $1,00 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, A. 258, 15),  $1,02 \times 10^{-4}$  (SMITH, Ph. Ch. 25, 213). Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 250.

$\Delta^{\beta,\gamma}$ -Dihydromuconsäure geht beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in  $\Delta\alpha,\beta$ -Dihydromuconsäure (s. o.) über (RUPE). Wird durch Permanganat in alkalischer Lösung zu Malonsäure oxydiert (RUPE). Wird von Natriumamalgam zu Adipinsäure reduziert (LIMPRICHT, A. 165, 263). Reagiert leicht mit Thionylchlorid unter Chloridbildung (H. MEYER, M. 22, 799). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew.  $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Dihydromuconsäure in heißer wäßr. Lösung entsteht eine bei 183° schmelzende Bromdihydromuconsäure (s. unter No. 3) (LIMPRICHT, MARQUARDT, A. 165, 264; RUPE, A. 256, 17). Durch überschüssiges Brom wird  $\beta\beta'$ -x-Tribrom-adipinsäure gebildet (L., A. 165, 269). Die Einw. von Brom auf die feste Säure (RUPE, A. 256, 19) oder auf ihre Lösung in heißem Eisessig (LIMPRICHT, MARQUARDT, A. 165, 268) führt zu  $\beta\beta'$ -Dibrom-adipinsäure.  $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Dihydromuconsäure wird leicht, schon beim Kochen mit Alkoholen, esterifiziert (BODE, A. 132, 100). —  $Ag_2C_6H_6O_4$  (BAEYER; SILBERRAD).

**Dimethylester**  $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Man behandelt Dihydromuconsäure folgeweise mit Thionylchlorid und mit Methylalkohol (H. MEYER, M. 22, 799). — Nadeln. F: 5°. Kp<sub>255</sub>: 260°.

**Diäthylester**  $C_{10}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure (RUHEMANN, BLACKMAN, Soc. 57, 371). Vgl. ferner unter Bildungsweisen der Säure. — Farblose ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp<sub>35</sub>: 162–163° (BODE, A. 132, 100; R., BL.); Kp<sub>17</sub>: 120–125° (SILBERRAD, Soc. 85, 612). Schwerer als Wasser (Bo.).

**Diamid**  $C_6H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Schütteln des  $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Dihydromuconsäurediäthylesters mit wäßr. Ammoniak (RUHEMANN, BLACKMAN, Soc. 57, 371). — Nadeln. Schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser.

## Halogenierte Dihydromuconsäuren s. unter No. 3.

**3. Derivate von Dihydromuconsäuren**  $C_6H_8O_4$  mit ungewisser Lage der Doppelbindung.

**Chlordihydromuconsäure**  $C_6H_7O_4Cl = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (oder  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?); vgl. RUHEMANN, Soc. 57, 940).

B. Beim Sättigen einer heißen wäßr. Lösung von  $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Dihydromuconsäure mit Chlor (RUHEMANN, Soc. 57, 940). — Lange Nadeln (aus Wasser). F: 119–120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Wird durch Kochen mit Wasser rasch in Mucolactonsäure  $C_6H_6O_4$  (Syst. No. 2619) umgewandelt.

**Bromdihydromuconsäure**  $C_6H_7O_4Br = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (oder  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?)). B. Aus  $\Delta^{\beta,\gamma}$ -Dihydromuconsäure in heißer wäßr. Lösung und 1 Mol.-Gew. Brom (LIMPRICHT, A. 165, 265; RUPE, A. 256, 17). — Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser. F: 183°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. — Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. Bei der Einw. von Silberoxyd scheint eine Oxydihydromuconsäure zu entstehen (L.).

**Bromdihydromuconsäure**  $C_6H_7O_4Br = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CBr \cdot CO_2H$  oder  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr : CH \cdot CO_2H$  oder  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\Delta^{\alpha,\beta}$ -Dihydromuconsäure und Brom (RUPE, *A.* 256, 18). — Feine Nadeln. *F.*: 158–160°.

**Dibromdihydromuconsäure-diäthylester**  $C_{10}H_{14}O_4Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CH : CH \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Muconsäureester (Syst. No. 180) und Brom in Chloroformlösung (RUHEMANN, DUFFTON, *Soc.* 59, 752). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 84–85°. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform. — Beim Kochen mit 4 Mol.-Gew. alkoholischem Kali entsteht eine Bromoxydihydromuconsäure  $C_6H_7O_5Br$  (Syst. No. 243).

**4. 2-Methylsäure-penten-(1)-säure-(5).  $\gamma$ -Butylen- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methylenglutar säure**  $C_6H_8O_4 = HO_2C \cdot C : (CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Destillation von  $\alpha$ -Oxymethyl-glutar säure im Vakuum (WEIDEL, *M.* 11, 513), neben dem Anhydrid der  $\alpha$ -Methylen-glutar säure (FICHTER, BEISSWENGER, *B.* 36, 1202). Durch Einw. von Natrium-methylat auf Acrylsäuremethylester und Verseifen der Fraktion von  $Kp_{20}$ : 120–150° des Reaktionsproduktes mit 18–20%iger Salzsäure (v. PECHMANN, ROEHM, *B.* 34, 428). — Schwach glänzende, triklin pinakoidale (VON LANG, *Z. Kr.* 40, 623; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 473) Krystalle. *F.*: 129–130° (v. P., R.), 130–131° (F., BE.), 133,5° (W.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser, löslich in Äther, schwer löslich in Chloroform, Benzol, unlöslich in Petroläther. Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 25°:  $6,7 \times 10^{-5}$  (F., BE.). — Wird von verdünnter Salpetersäure zu Bernsteinsäure oxydiert (v. P., R.). Wird von Natriumamalgam in  $\alpha$ -Methyl-glutar säure umgewandelt (W.). Liefert mit Brom in Eisessig  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -brommethyl-glutar säure (F., BE.). Mit Bromwasserstoff in Eisessig entsteht eine Brommethylglutar säure  $C_6H_8O_4Br$ , welche von Natriumamalgam zu  $\alpha$ -Methyl-glutar säure reduziert wird (v. P., R.; F., BE.). —  $BaC_6H_6O_4 + 2H_2O$ . Körnige Krystalle (aus Wasser + Alkohol) (F., BE.).

**5. 2-Methylsäure-penten-(2)-säure-(1).  $\alpha$ -Butylen- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, Propyldienmalon säure**  $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

**Diäthylester**  $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Nach BRAUN (*M.* 17, 212) erscheint es nicht ausgeschlossen, daß dieses Produkt ein Gemisch von  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  und  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  gewesen ist. — *B.* Aus Malonester, Propionaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 100° unter Druck (KOETZ, *J. pr.* [2] 75, 477). — Flüssig.  $Kp_{15}$ : 115–125°. — Wird durch konz. Ammoniak teilweise verseift, teilweise in Propionaldehyd und Malonamid gespalten.

**Mononitril**  $C_6H_7O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$  oder Gemisch der beiden. *B.* Entsteht neben Methyläthylacrolein beim Erhitzen von Propionaldehyd und Cyanessigsäure auf 85° im geschlossenen Rohr (STRASSMANN, *M.* 18, 731). — Blättchen (aus Äther-Ligroin). *F.*: 64–65°. Leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Verseifen mit kochender Kalilauge Ammoniak, Propionaldehyd und Malonsäure. Spaltet sich bei 100° in Kohlendioxyd und Pentennitril.

**6. 2-Methyl-penten-(3)-disäuren,  $\alpha$ -Butylen- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäuren,  $\alpha$ -Methyl-glutaconsäuren**  $C_6H_8O_4 = HO_2C \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**a) Cis-Form**  $C_6H_8O_4 = \begin{array}{c} H \cdot C \cdot CO_2H \\ | \\ H \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H \end{array}$ . *B.* Bei der Verseifung von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\gamma$ -dicarboxy-glutaconsäureester mit 50%iger Natronlauge oder 15%iger Salzsäure, neben wechselnden Mengen der trans-Form (FEIST, POMME, *A.* 370, 63). In geringer Menge beim Kochen der trans-Form mit Salzsäure (D: 1,08) oder 25%iger Natronlauge (F., P., *A.* 370, 68). Aus  $\alpha$ -Methyl-glutaconsäureanhydrid (Syst. No. 2476) durch wäßr. Sodalösung in Gegenwart von Casein (F., P., *A.* 370, 70). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 118°. Leicht löslich in Chloroform und Äther. — Cis- $\alpha$ -Methyl-glutaconsäure geht beim Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge teilweise in die trans-Form über. Gibt beim Erhitzen mit Phosphor-pentachlorid  $\alpha$ -Methyl-glutaconsäureanhydrid. —  $CaC_6H_6O_4 + 4H_2O$ . —  $BaC_6H_6O_4 + 2H_2O$ .

**b) Trans-Form**  $C_6H_8O_4 = \begin{array}{c} H \cdot C \cdot CO_2H \\ | \\ HO_2C \cdot (CH_2)HC \cdot C \cdot H \end{array}$ . *B.* Beim Kochen der cis-Form mit Salzsäure oder Natronlauge (FEIST, POMME, *A.* 370, 67). Bei der Verseifung von  $\alpha$ -Methyl-

$\alpha,\gamma$ -dicarboxy-glutaconsäureester mit 50%iger Natronlauge oder 15%iger Salzsäure, neben wechselnden Mengen der cis-Form (F., P., A. 370, 63). Beim Kochen von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\gamma$ -dicarboxy-glutaconsäureester mit konz. alkoholischem Kali (CONRAD, GUTHZKEIT, A. 222, 259) oder mit n-Salzsäure (9 Vol.) (SKRAUP, M. 21, 908). Neben Ammoniak und ihrem Monoamid beim Eintragen von Natriumalgalin in eine kochende alkalische Lösung von p-Oxy-nicotinsäure (Syst. No. 3331) (v. SMOLUCHOWSKI, M. 15, 56). Bei 3-stündigem Kochen von 5 g Saccharon  $C_6H_8O_6$  (Syst. No. 2625) mit 40 g Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 1 g rotem Phosphor (KILIANI, A. 218, 368; vgl. K., LOEFFLER, B. 38, 2668).

Monokline (v. LANG, M. 15, 58; Z. Kr. 40, 623) Prismen (aus Wasser). F: 142° (SKRAUP, M. 21, 909), 145–146° (FEIST, POMME, A. 370, 63). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, leicht in kaltem Wasser und Alkohol, sehr wenig in Chloroform; in Äther und Essigester schwerer löslich als die cis-Form (F., P.). — Lagert sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure (D: 1,08) oder 25%iger Natronlauge in geringem Maße in die cis-Form um (F., P.). Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im geschlossenen Rohr auf 170–190° zu  $\alpha$ -Methyl-glutarsäure reduziert (v. SM., M. 15, 63). Wird von Natriumalgalin nicht angegriffen (KILIANI, A. 218, 369). Entfärbt Bromwasser schon in der Kälte (K.). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid  $\alpha$ -Methyl-glutaconsäureanhydrid (Syst. No. 2476) (F., P.). —  $Ag_2C_6H_6O_4$ . Krystallinischer Niederschlag (SKR.; v. SM.). —  $CaC_6H_6O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser (F., P.). —  $BaC_6H_6O_4 + 2H_2O$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (F., P.; v. SM.).

Diäthylester  $C_{10}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz der Säure und Äthyljodid (SKRAUP, M. 21, 909). — Flüssig. Kp: 244–246° (RUHEMANN, Soc. 63, 880); Kp<sub>19</sub>: 145–150° (SKR.); Kp<sub>12</sub>: 136–138° (R.). D<sub>16</sub>: 1,039 (R.). — Beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 100° entsteht 2.6-Dioxy-3-methyl-pyridin (Syst. No. 3134) (R.).

Monoamid  $C_6H_9O_3N = CH_3 \cdot C_3H_3(CO_2H)(CO \cdot NH_2)$ . Blättchen (aus Wasser) mit 1 Mol. Krystallwasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 182–183° (unkorr.) (v. SMOLUCHOWSKI, M. 15, 66). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in warmem Essigester.

7. 2-Methylsäure-penten-(4)-säure-(1).  $\gamma$ -Butylen- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, Allylmalonsäure  $C_6H_8O_4 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester und Allyljodid (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 168). Man erhitzt Natrium auf 120° und läßt eine alkoholische Lösung von  $\gamma$ -Brom-allylmalonester  $CH_2 : CBr \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  langsam hinzufießen; alsdann versetzt man mit Wasser und engt zur Entfernung des Alkohols ein (PERKIN, SIMONSEN, Soc. 91, 822). Zur vollständigen Reinigung der Säure eignet sich das saure Bariumsalz (MARBURG, A. 204, 119 Anm.). — Triklone (HAUSHOFER, J. 1884, 1160; LIWEH, J. 1886, 1370; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 473). Krystalle (aus Äther). F: 102° (P., S.), 103° (C., B.), 105° (M.); leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und heißem Benzol. Molekulare Verbrennungswärme: 638,1 Cal. (STOHMANN, Ph. Ch. 10, 417; J. pr. [2] 49, 127). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $1,54 \times 10^{-3}$  (WALDEN, Ph. Ch. 8, 450). — Zerfällt beim Erhitzen auf ca. 180° in Kohlendioxyd und Allylessigsäure (C., B.). Wird beim Kochen mit 10%iger Natronlauge nicht verändert (FIRTIG, B. 26, 43). Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure  $\gamma$ -Oxypropylmalonsäure-anhydrid  $C_6H_8O_4$  (Syst. No. 2619) (M.). Entfärbt Permanganat augenblicklich (M.). Löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure unter Bildung von  $\gamma$ -Brompropylmalonsäure  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$  (HJELT, A. 216, 52; vgl. MARBURG, A. 204, 120 Anm.). Addiert bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff 2 At.-Gew. Brom unter Bildung von  $\gamma,\delta$ -Dibrom-propylmalonsäure (HJ.; vgl. M.). —  $Ag_2C_6H_6O_4$ . Schmilzt bei ca. 60° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 170). —  $CaC_6H_6O_4$ . Weißes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (C., B.). —  $Ba(C_6H_7O_4)_2 + H_2O$ . Perlmutterglänzende Blättchen. Löslich in 1 Tl. heißem Wasser (M.).

Diäthylester  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Farblose Flüssigkeit. Kp: 222–223° (korr.); Kp<sub>30</sub>: 193,5–194,5° (korr.) (PERKIN, Soc. 45, 538); Kp<sub>4</sub>: 93° (ELJKMAN, C. 1907 II, 1210). D<sub>14</sub>: 1,01475 (GLADSTONE, Soc. 45, 246); D<sub>20</sub>: 1,01397 (P.); D<sub>18</sub>: 1,0065 (E.); D<sub>25</sub>: 1,00620 (P.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 169). n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,42746 (E.); n<sub>D</sub>: 1,4338 (GLADSTONE, Soc. 45, 246). Dispersion: E. Magnetische Rotation: P., Soc. 45, 576.

Äthylester-nitril, Allyloyanessigsäureäthylester  $C_6H_{11}O_3N = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Natriumsalz des Cyanessigsäureäthylesters und Allyljodid (HENRY, J. 1889, 638). — Kp: 223°. D: 0,9980.

Amid-nitril, Allyloyanessigsäureamid  $C_6H_9ON_2 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von wäßr. Ammoniak auf Allyloyanessigsäureäthylester (HENRY, J. 1889, 639). — F: 98°. Kp: 289°. Unlöslich in Äther und Chloroform.

**Dinitril, Allylmalonsäuredinitril**  $C_6H_8N_2 = CH_2:CH:CH_2 \cdot CH(CN)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Allylmalonsäurediamid mit Phosphorpentoxyd (HENRY, J. 1889, 640). — Erstarrt bei  $-12^\circ$ . Kp: 217–218°. D<sup>20</sup>: 1,0231.

**$\gamma$ -Brom-allylmalonsäure-diäthylester**  $C_{10}H_{15}O_4Br = CH_2:CHBr:CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus  $\alpha, \beta, \gamma$ -Tribrom-propan und Malonester durch alkoholische Natriumäthylatlösung (FERKIN, SIMONSEN, Soc. 91, 821). — Farbloses, stechend riechendes Öl. Kp<sub>26</sub>: 154°. — Wird in alkoholischer Lösung bei 120° durch Natrium zu Allylmalonsäureester reduziert. Beim Erwärmen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° oder mit konz. Pottaschelösung entsteht Acetonylmalonsäure. Liefert mit methylalkoholischem Kali die Butindicarbonsäure  $CH:C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**8. 3-Methyl-pentendisäuren,  $\beta$ -Methyl-propylen- $\alpha, \gamma$ -dicarbonsäuren,  $\beta$ -Methyl-glutaconsäuren**  $C_6H_8O_4 = HO_2C \cdot CH: C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) **Cis-Form, cis- $\beta$ -Methyl-glutaconsäure**  $C_6H_8O_4 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ | \quad \quad | \\ H \cdot C \cdot CO_2H \end{array}$ . *B.* Beim

Kochen ihres Anhydrids (Syst. No. 2476) mit Sodalösung (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1692). Bei 20-stündigem Kochen der trans-Form mit 20%iger Natronlauge (FICHTER, SCHWAB, A. 348, 254). Aus  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäureester durch Verseifung mit konz. Salzsäure in geringer Menge (R., TH., Soc. 87, 1691; vgl. FEIST, BEYER, A. 345, 117). Aus  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -carboxy-glutaconsäuretriäthylester beim Kochen mit Barytwasser (neben der trans-Form) (FICHTER, SCHWAB, A. 348, 252). Man kocht  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -methyl-glutarsäure-diäthylester mit Diäthylanilin, fraktioniert das erhaltene Öl und verseift die bei 240–243° siedende Fraktion mit alkoholischer Kalilauge oder mit Salzsäure (DARBISHIRE, TH., Soc. 87, 1718; R., TH., Soc. 89, 651). Neben der trans-Form beim Erhitzen von Isodehydracet-säureester

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3) : CH \\ | \quad \quad \quad | \\ O \quad \quad \quad CO \end{array}$$

(Syst. No. 2619) mit Alkalien (HANTZSCH, A.

222, 31; GENVRESSE, A. ch. [6] 24, 108; vgl. FEIST, A. 345, 77, 91).

Prismen (aus Wasser), Platten (aus konz. Salzsäure). F: 146,5° (FE.), 147° (H.), 149° (R., TH.), 152° (FL., SCHW.). Sublimiert schon bei ca. 120° (H.; FE.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol; in Äther und Chloroform weniger löslich als die trans-Form. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,29 \times 10^{-4}$  (FICHTER, SCHWAB, A. 348, 254). — Geht beim Erhitzen auf 180° oder beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid in das Anhydrid über (R., TH., Soc. 87, 1691). Wird durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 155° zu  $\beta$ -Methyl-glutarsäure reduziert (FEIST, BEYER, A. 345, 122). Gibt beim Kochen mit Natronlauge die trans-Säure (FE., A. 345, 68). Das Ammoniumsalz liefert beim Erhitzen 2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin (Syst. No. 3134) (R., TH.). —  $NH_4C_6H_7O_4$ . Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol fallen Blätter des neutralen Salzes aus, die schon beim Stehen über konz. Schwefelsäure in das saure Salz übergehen (H.). —  $KC_6H_7O_4$ . Mikrokristallinischer Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. Löst sich in überschüssigem Kali und wird daraus durch Essigsäure gefällt (H.). —  $CuC_6H_7O_4 + 2H_2O$ . Blaugrüner Niederschlag, fast unlöslich in siedendem Wasser (H., FE.). Verliert das Wasser beim Erhitzen auf 120° (GE.). —  $Ag_2C_6H_7O_4$ . Weißer, lichtbeständiger, in heißem Wasser ziemlich schwer löslicher Niederschlag (FE.; GE.; R., TH.). —  $CaC_6H_7O_4 + H_2O$ . Warzen (H.). —  $CaC_6H_7O_4 + 4H_2O$ . Feinkristallinisch, leicht löslich (FE.). —  $BaC_6H_7O_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Krystallinisch (H.). —  $BaC_6H_7O_4 + 5H_2O$ . Schuppige Blättchen (FE.). Unlöslich in Alkohol (GE.).

b) **Trans-Form, trans- $\beta$ -Methyl-glutaconsäure**  $C_6H_8O_4 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ | \quad \quad | \\ HO_2C \cdot C \cdot H \end{array}$

*B.* Beim Kochen der cis-Form mit 20%iger Natronlauge (FEIST, A. 345, 79). Neben der cis-Form beim Kochen von  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -carboxy-glutaconsäureester ( $C_6H_8O_5$ )  $CH: C(CH_3): CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit Barytwasser (FICHTER, SCHWAB, A. 348, 252) oder mit Natronlauge (FE., A. 345, 83; vgl. FL., SCH., A. 348, 254). Beim Kochen von  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrom- $\beta$ -methyl-glutarsäureester mit 8 Mol.-Gew. KOH in wäßr. Lösung, neben wenig der cis-Form (FE., A. 345, 90). Neben der cis-Form beim Erwärmen von Isodehydracet-säureester (Syst. No. 2619) (1 Mol.-Gew.) mit Baryhydrat-Lösung (1 Mol.-Gew.) oder mit doppelt normaler Natronlauge (3–6 Mol.-Gew.) (FE., A. 345, 77; GENVRESSE, A. ch. [6] 24, 108).

Krystalle. F: 115–116° (GENVRESSE; FEIST), 116° (FICHTER, SCHWAB); zersetzt sich bei 195° (FE.). Schwer löslich in kaltem Chloroform (FE.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ :  $1,39 \times 10^{-4}$  (FL., SCH.). — Geht beim Kochen mit Natronlauge teilweise in die cis-Form über (FL., SCH.). Entfärbt alkalische Permanganatlösung sofort

(FE.). Wird durch Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor bei 155° zu  $\beta$ -Methyl-glutar-säure reduziert (FEIST, BEYER, A. 345, 122). Liefert mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure  $\beta$ -Brom- $\beta$ -methyl-glutar-säure (FE., A. 345, 88). Beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid entsteht das Anhydrid der cis-Form (Syst. No. 2476) (GE.). —  $Ag_2C_6H_8O_4$ . Weißer, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag; in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung löslich (FE.). —  $2Ag_2C_6H_8O_4 + AgOH + H_2O$ . Käsig, lichtbeständiger Niederschlag, leicht löslich in heißem Wasser (FE.). —  $CaC_6H_8O_4 + 4H_2O$ . Farbloses Glas (FE.). —  $BaC_6H_8O_4 + 2H_2O$ . Sehr leicht lösliches Pulver (FE.). —  $BaC_6H_8O_4 + 3H_2O$ . Sehr leicht lösliches Pulver (FE.). —  $BaC_6H_8O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Sehr leicht lösliches Pulver (FE.). —  $BaC_6H_8O_4 + 5H_2O$ . Krystallinisch (FL., SCH.). —  $BaC_6H_8O_4 + 6H_2O$ . Nadeln (GE.).

c)  $\beta$ -Methyl-glutaconsäure-Derivate von ungewisser sterischer Konfiguration und Einheitlichkeit.

Methyläthylester  $C_9H_{14}O_4 = C_4H_9(CO_2 \cdot CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)$ . B. Bei 3-stdg. Kochen des Diäthylesters (s. u.) mit Natrium und Methyljodid in alkoholischer Lösung (FEIST, BEYER, A. 345, 123). — Farbloses Öl.  $Kp_{12}$ : 118°. — Entfärbt Kaliumpermanganat sofort. Gibt bei der Verseifung mit Säuren eine ungesättigte Säure vom Schmelzpunkt 120–121° (Gemisch der beiden  $\beta$ -Methyl-glutaconsäuren?).

Diäthylester  $C_{10}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Sättigen der alkoholischen Lösung der cis-Säure (oder eines Gemisches der stereoisomeren Säuren) mit Chlorwasserstoff oder aus dem Silbersalz und Äthyljodid (GENVRESSE, A. ch. [6] 24, 119). — Flüssig.  $Kp$ : 240–242° (HANTZSCH, A. 222, 34), 244–246° (GE.; FEIST, A. 345, 89).  $D_4^{20}$ : 1,02 (GE.). — Beim Erhitzen des Esters mit Alkohol, Natrium und Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 120° oder durch Einw. von Natrium und Methyljodid auf den Ester in ätherischer Lösung entsteht der Ester der  $\alpha$ - $\beta$ -Dimethyl-glutaconsäure  $C_8H_{12}O_4 \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (FEIST, BEYER, A. 345, 123). Mit Benzaldehyd und methylalkoholischem Kali entsteht  $\alpha$ -Benzal- $\beta$ -methyl-glutaconsäure  $HO_2C \cdot C : (CH \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$  (FE., B.).

Mononitril, 3-Methyl-penten-(2)-nitril-(1)-säure-(5)  $C_8H_{11}O_2N = NC \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -cyan-glutaconsäureimid  $NC \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{CO} \cdot NH$  (Syst. No. 3349) oder  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ , $\gamma$ -dicyan-glutaconsäureimid  $NC \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CH(CN) \cdot \overset{\cdot\cdot}{CO} \cdot NH$  (Syst. No. 3364) durch

warmer 60%ige Schwefelsäure (GUARESCHI, C. 1901 I, 821). — Enthält 1 Mol.  $H_2O$ . Schmilzt wasserhaltig bei 199–200°, wasserfrei bei 225–227° (G., C. 1901 I, 821). Färbt sich auch im Einschlußröhrchen im Laufe von 2–3 Jahren blau (G., C. 1907 I, 458). — Cu-Salz. Gelbbraune, harnsäureähnliche Krystalle (G., C. 1907 I, 458).

Äthylester-nitril, 3-Methyl-penten-(2)-nitril-(5)-säure-(1)-äthylester  $C_8H_{11}O_2N = NC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man setzt Natriumcyanessigester mit Acetessigester in siedender ätherischer Lösung um, zerlegt das Natriumsalz des  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäureesters mit verdünnter Salzsäure, nimmt das ölige Produkt mit Äther auf und schüttelt die ätherische Lösung mit Sodälösung; das beim Ansäuern der Sodälösung erhaltene Öl (wahrscheinlich  $HO_2C \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ ) wird unter gewöhnlichem Druck destilliert (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1687). — Farbloses Öl.  $Kp$ : 250°.

9. 3-Methylsäure-penten-(2)-säuren-(1),  $\alpha$ -Butylen- $\alpha$ , $\beta$ -dicarbonsäuren  $C_8H_8O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ .

a) Cis-Form, Methylcitraconsäure, Äthylmaleinsäure  $C_8H_8O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H$

$H \cdot C \cdot CO_2H$  B. Neben Methylitaconsäure und anderen Verbindungen beim Erhitzen von  $\gamma$ -Methyl-paraconsäure  $CH_3 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2619) auf 210–220°

(FITTIG, FRÄNKEL, A. 255, 33). Bei der Destillation der isomeren Methylitaconsäure (S. 779) (FL., FE.). Beim Kochen von  $\alpha$ - (oder  $\beta$ )-Chlor-butan- $\alpha$ , $\beta$ -tricarbonsäureester mit Salzsäure (BISCHOFF, B. 23, 1936; 24, 2011). Neben der trans-Form in geringer Menge beim Kochen der  $\alpha'$ -Brom- $\alpha$ -äthyl-bernsteinsäuren mit Salzsäure (BL., B. 24, 2013). Beim Erwärmen der  $\alpha'$ -Brom- $\alpha$ -äthyl-bernsteinsäuren mit alkoholischer Kalilauge (BL., B. 24, 2014). Bei der Destillation der Äthyläpfelsäure vom Schmelzpunkt 86–87° (DOBNER, SEIGELT, B. 38, 2737). Bei der Destillation der Äthyläpfelsäure vom Schmelzpunkt 133–134° (FICHTER, GOLDBERGER, B. 37, 2383). — Große Prismen (aus Wasser oder Chloroform).  $F$ : 100° (D.,

S.), 100–101° (Fr., Fr.). Leicht löslich in Wasser und Äther, löslich in warmem Chloroform. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,38 \times 10^{-3}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 496). — Geht schon bei 70° in das Anhydrid (Syst. No. 2476) über (Fr., Fr.). Wandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in Methylitaconsäure um (Fr., Fr.). Wird von Natriumamalgam in Äthylbernsteinsäure übergeführt (Fr., Fr.). —  $Ag_2C_6H_8O_4$ . Nadelchen (aus heißem Wasser) (Fr., Fr.). —  $CaC_6H_8O_4 \cdot H_2O$ . Blättchen. In heißem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem (Fr., Fr.). —  $BaC_6H_8O_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln (aus heißem Wasser) (SSEMENOW, *JH.* 23, 434). —  $BaC_6H_8O_4 \cdot 4H_2O$ . Feine Nadelchen. In heißem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem (Fr., Fr.).

b) *Trans-Form, Methylmesaconsäure, Äthylfumarsäure*  $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H$

$HO_2C \cdot C \cdot H$ . B. Entsteht zu etwa 7% bei 2-stündigem Erwärmen der Äthyläpfelsäure vom Schmelzpunkt 133–134° mit 60%iger Schwefelsäure (FICHTER, GOLDHABER, *B.* 37, 2384). Durch Behandeln von  $\alpha$ -Äthyl-acetessigsäureäthylester erst mit 2 Mol. Gew. Brom und dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 485; vgl. WALDEN, *B.* 24, 2035; SSEMENOW, *JH.* 23, 432). Beim Kochen der  $\alpha'$ -Brom- $\alpha$ -äthyl-bernsteinsäuren mit konz. Salzsäure, neben etwas cis-Säure (BISCHOFF, *B.* 24, 2013). Der Äthylester entsteht aus Acetylendicarbonsäureester, Äthyljodid und Zink (MICHAEL, *B.* 20, 1791). — Kurze Prismen (aus Wasser). F: 193–195° (Br.), 194–196° (Fr., Go.). Leicht löslich in Äther, schwer in Wasser, sehr schwer in Chloroform (Unterschied von Äthylmaleinsäure) und Ligroin. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $9,4 \times 10^{-4}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 495). — Geht bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd in die cis-Form über (W., *B.* 24, 2034). Gibt bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure Äthylbernsteinsäure (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 488; WALDEN, *B.* 24, 2038, 2039). Bei der Oxydation mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung entstehen Methylbrenztraubensäure, Ameisensäure, Malonsäure und Oxalsäure (FITTIG, DANNENBERG, *A.* 331, 123). —  $Ag_2C_6H_8O_4$ . Nadelchen (SSEMENOW). —  $CaC_6H_8O_4 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$ . Prismen (Ss.). —  $BaC_6H_8O_4 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ . Warzen (Ss.).

Diäthylester  $C_{10}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{15}$ : 122–123° (MICHAEL, *B.* 20, 1791).

Dichlorid  $C_6H_8O_4Cl_2 = ClOC \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot COCl$ . Flüssig (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 486; vgl. WALDEN, *B.* 24, 2035).

Äthylester-amid  $C_6H_{11}O_2N = H_2N \cdot CO \cdot C_2H(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Lange glänzende Nadeln (aus heißem Wasser). F: 77–77,5° (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 487; vgl. WALDEN, *B.* 24, 2035).

Diamid  $C_6H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C(C_2H_5) : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . Blättchen. F: 203–204° (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 487; vgl. WALDEN, *B.* 24, 2035).

10. *3-Methylsäure-penten-(2)-säure-(5),  $\beta$ -Butylen- $\alpha\beta$ -dicarbonsäure, Äthylidenbernsteinsäure,  $\gamma$ -Methyl-itaconsäure*  $C_6H_8O_4 = CH_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 8-stündigem Erhitzen einer konz. wäbr. Lösung von Äthylmaleinsäure (s. o.) im geschlossenen Rohr auf 150° (FITTIG, FRÄNKEL, *A.* 255, 40; SSEMENOW, *JH.* 23, 437).

Bei der Destillation von  $\gamma$ -Methyl-paraconsäure  $CH_3 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO$  (Syst. No. 2619),

neben Äthylmaleinsäure und andere Verbindungen (Fr., Frä., *A.* 255, 36). Man kocht das aus  $\gamma$ -Methyl-paraconsäureäthylester und Natriumäthylat erhaltene Natriumsalz des Äthylidenbernsteinsäuremonoäthylesters mit Barytwasser und säuert mit Salzsäure an (Fr., SCHEN, *A.* 330, 307; FICHTER, PFISTER, *B.* 37, 1998); daneben entsteht Äthoxyäthyl-bernsteinsäure. Beim Destillieren der Äthyläpfelsäure vom Schmelzpunkt 133–134°, neben sehr viel Äthylmaleinsäure und geringen Mengen Äthylfumarsäure (FICHTER, GOLDHABER, *B.* 37, 2384). Neben  $\gamma$ -Methyl-paraconsäure durch Erhitzen von Methylcyclopropantricarbonsäure  $CH_3 \cdot CH - C(CO_2H)_2$  (Syst. No. 1005) mit Wasser auf 210° (PREISWERK, *B.* 36, 1087).

$CH \cdot CO_2H$ . — Prismen. F: 166–167°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, fast unlöslich in Chloroform. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $9,5 \times 10^{-5}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 496). — Wandelt sich bei der Destillation teilweise in Äthylmaleinsäure um (Fr., Frä., *A.* 255, 40). Beim Kochen mit Natronlauge wird ein sehr kleiner Teil in  $\gamma$ -Methyl-paraconsäure umgewandelt, die Hauptmenge bleibt unverändert (Fr., SCHEN, *A.* 330, 314). Liefert mit Natriumamalgam Äthylbernsteinsäure (Fr., Frä.). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom in Wasser entsteht hauptsächlich das

Dibromid  $CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , daneben etwas Brom-methylparaconsäure  $CH_2 \cdot CH \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2$  (FITZ., SCH., A. 331, 134). —  $Ag_2C_6H_6O_4$ . Krystallinischer Niederschlag (FITZ., FRÄ.). —  $CaC_6H_6O_4 + H_2O$ . Blättchen. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (FITZ., FRÄ.). —  $BaC_6H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystalle (FITZ., FRÄ.).

11. *3-Methyl-2-methylsäure-buten-(1)-säure-(4),  $\alpha$ -Butylen- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -methyl-bernsteinsäure,  $\alpha$ -Methyl-itaconsäure*  $C_6H_8O_4 = CH_2 : C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-maleinsäureanhydrid mit Natronlauge, neben  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-fumarsäure (FITTIG, B. 29, 1843; FITZ., KETTNER, A. 304, 166). Durch Verseifung von Dimethylmaleinsäureimid (Syst. No. 3202) mit Barytwasser (MOLINARI, B. 33, 1417). Durch Einw. von Methyljodid und Alkali auf  $\alpha$ -Amino- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2643) (M.). — Prismen (aus Wasser). F:  $150-151^\circ$  (FITZ., KE.),  $151-152^\circ$  (M.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin (FITZ., KE.). — Beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid (Syst. No. 2476) (FITZ., KE.). Zerfällt bei der Destillation in Wasser und  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-maleinsäureanhydrid (FITTIG). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung ein Gemisch der beiden stereoisomeren  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäuren (S. 665) (FITZ., KE., A. 304, 178). Addiert leicht Brom (FITZ., KE., A. 304, 174). — Kaliumsalz. Sehr leicht löslich in Alkohol (M.). —  $Ag_2C_6H_8O_4$ . Sehr wenig löslich in Wasser (FITZ., KE.). —  $CaC_6H_8O_4 + H_2O$ . Weiße Krystallblättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (FITZ., KE.). —  $BaC_6H_8O_4 + H_2O$ . Weiße Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (FITZ., KE.).

12. *Dimethylbutendisäuren,  $\beta$ -Butylen- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäuren*  $C_6H_8O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

a) *Cis-Form, Dimethylmaleinsäure, Pyrocinchonsäure*  $C_6H_8O_4 = \begin{array}{c} CH_2 \cdot C \cdot CO_2H \\ | \quad | \\ CH_2 \cdot C \cdot CO_2H \end{array}$

B. In freiem Zustande nicht bekannt, nur in Form von Salzen, Estern oder Derivaten erhalten. Das Anhydrid (Syst. No. 2476) entsteht: bei der Destillation von Dimethylfumarsäure und von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -methyl-bernsteinsäure (FITTIG, KETTNER, A. 304, 165, 168; FITZ., B. 29, 1843); bei der Verseifung des  $\alpha$ -Methyl-paraconsäureäthylesters

$CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot CH_2$  (Syst. No. 2619) mit Barythydrat, neben anderen Produkten

$O \quad \quad \quad CO$   
(FICHTER, RUDIN, B. 37, 1613); bei der Destillation von  $\alpha$ -Methyl-paraconsäure (FICH., RU., B. 37, 1614); bei der trocknen Destillation der Cinchonsäure

$CH_2 \quad \quad \quad O \quad \quad \quad CO$   
(Syst. No. 2621) (WEIDEL, SCHMIDT, B. 12, 1151; vgl. W., A. 173, 107; W., BRUX, M. 3,

608); beim Erhitzen von  $\gamma$ -Valerolacton- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure  $CH_2 \cdot C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO$  (Syst. No. 2621) auf  $180^\circ$  (RACH, A. 234, 44); bei der Destillation von Anhydrid- $\alpha$ -methyl-

aconitsäure  $CH_3 \cdot CH \cdot C( : CH \cdot CO_2H ) \cdot CO$  (Syst. No. 2620) (ROGERSON, THORPE, Soc. 89, 642);

neben anderen Produkten bei raschem Erhitzen von Äthylentetracarbonsäure (BISCHOFF, B. 29, 1293); neben  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäure bei 4-stündigem Erhitzen von 1 Tl.  $\alpha,\alpha$ -Dichlor-propionsäure mit 2 Tln. molekularem Silber auf  $180^\circ$  (OTTO, BECKURTS, B. 18, 829; vgl. O., HOLST, J. pr. [2] 41, 461); beim Erhitzen von  $\alpha,\alpha$ -Dibrom-propionsäure mit molekularem Silber auf  $200^\circ$  (O., B., B. 18, 836); beim Kochen von  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäure mit molekularem Silber und Benzol (O., B., B. 18, 849); bei der Destillation von symm. Dimethyläpfelsäure (MICHAEL, TISSOT, J. pr. [2] 46, 300); beim Behandeln der symm. Dimethylbernsteinsäuren mit Brom und etwas rotem Phosphor (ZELINSKY, KRAPIWIN, B. 22, 653; BISCHOFF, VOIT, B. 23, 646); beim Erhitzen eines Gemisches aus Brenztraubensäure, bernsteinsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf  $110^\circ$  (FITTIG, PARKER, A. 267, 204); bei der Destillation der bei der Darstellung von Terebinsäure aus Terpentinöl und Salpetersäure erhaltenen Mutterlauge (ROSER, B. 15, 1318). Das Anhydrid liefert mit Alkalien die Salze der Säure. Der Diäthylester entsteht: beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester mit Silberpulver (HELL, ROTHBERG, B. 22, 64); beim Erhitzen von  $\alpha$ -Diazo-propionsäureester (CURTIUS, MÜLLER, B. 37, 1272). Durch Verseifung des Esters

mit Alkalien entstehen die Salze der Säure. — *Darst.* des Anhydrids: Durch Destillation der  $\gamma$ -Valerolacton- $\beta$ - $\gamma$ -dicarbonsäure (THIELE, A. 306, 242 Anm.) — Chemische Umwandlungen s. bei dem Anhydrid (Syst. No. 2476).

$Na_2C_6H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Weiße kristallinische Masse (OTTO, BECKURTS). —  $Na_2C_6H_8O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Blumenkohlartige Masse (O., B.). —  $Ag_2C_6H_8O_4$ . Weißer Niederschlag, wenig löslich in Wasser (RACH; FITTIG, PARKER). Liefert bei der trocknen Destillation das Anhydrid (ROSER). —  $CaC_6H_8O_4$ . Blättchen. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (ROSER; WEIDEL, BRIX; FITTIG, PARKER). —  $CaC_6H_8O_4 + H_2O$ . Blättchen (O., B.). Prismen (RACH). —  $BaC_6H_8O_4$ . Blättchen. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (O., B.; FITTIG, P.). — Basisches Zinksalz. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser (O., B.).

**Dimethylester**  $C_6H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch 8-stündiges gelindes Erwärmen von pyrocinchonsaurem Silber mit Methyljodid in Äther (MOLINARI, B. 33, 1411). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp:  $219^\circ$  (unkorr.). D: 1,1256. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Äther.

**Diäthylester**  $C_{10}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus pyrocinchonsaurem Silber und Äthyljodid in Äther (MOLINARI, B. 33, 1411). Durch Behandeln von Pyrocinchonsäureanhydrid mit Alkohol und Salzsäure (ROSER, B. 15, 1319). (Weitere Bildungsweisen s. o. im Artikel Dimethylmaleinsäure.) — Flüssig. Kp<sub>760</sub>:  $234-236^\circ$  (CURTIUS, MÜLLER, B. 37, 1272); Kp:  $235-240^\circ$  (R.),  $237^\circ$  (Mo.). — Entfärbt in der Kälte sofort Permanganat (C., M.). Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht  $\alpha$ -Amino- $\alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäureimid (Syst. No. 3427) neben Dimethylfumar säurediamid (?) (Mo.). Über das Verhalten gegen Diazomethan vgl. W. KÜSTER, B. 35, 2948 Anm.

**Dimethylmaleinsäurediamid (?)**  $C_6H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$  (?). B. In kleiner Menge bei der Einw. von alkoholischem Ammoniak auf Dimethylmaleinsäuredialkylester, neben anderen Produkten (MOLINARI, B. 33, 1415). — Krystallwarzen, die bei  $155^\circ$  erweichen und bei  $161^\circ$  schmelzen.

b) *Trans-Form, Dimethylfumar säure*  $C_6H_8O_4 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Bei 10-stdg.

Kochen von Dimethylmaleinsäureanhydrid mit 10%iger Natronlauge (FITTIG, KETTNER, A. 304, 158). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf  $\alpha, \alpha'$ -Dichlor- $\alpha, \alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäure, neben symm. Dimethylbernsteinsäure (AUWERS, Priv.-Mitt.; vgl. OTTO, BECKURTS, B. 18, 850; O., RÖSSING, B. 20, 2737). — Nadeln (aus Wasser). F:  $239-240^\circ$  (F., K.),  $240^\circ$  bis  $241^\circ$  (O., B.),  $241^\circ$  (O., R.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin (F., K.). — Geht beim Erhitzen und bei der Einw. von Brom in Chloroformlösung teilweise, beim Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  vollständig in Dimethylmaleinsäureanhydrid über (F., K.). Liefert durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung ein Gemisch der beiden stereoisomeren  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäuren (S. 665) (F., K., A. 304, 176). —  $Ag_2C_6H_8O_4$ . Schwer löslich in Wasser (F., K.). —  $CaC_6H_8O_4 + 2H_2O$ . Krystalle. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (F., K.). —  $BaC_6H_8O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Leicht löslich in Wasser (F., K.).

**Dimethylfumar säurediamid (?)**  $C_6H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$  (?). B. Durch längeres Erhitzen der Dimethylmaleinsäuredialkylester mit alkoholischem Ammoniak auf  $105^\circ$ , neben  $\alpha$ -Amino- $\alpha'$ -dimethyl-bernsteinsäureimid (Syst. No. 3427) (MOLINARI, B. 33, 1412). — Krystalle (aus Wasser), die bei  $205^\circ$  erweichen und bei  $215^\circ$  schmelzen; sehr leicht löslich in Alkohol.

13. **3-Methyl-2-methylsäure-buten-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -propylen- $\alpha$ -dicarbonsäure, Isopropylidenmalonsäure**  $C_8H_{10}O_4 = (CH_3)_2C : C(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht: beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Aceton, Malonester und Essigsäureanhydrid mit etwas Chlorzink auf  $100^\circ$  (MEYENBERG, B. 28, 786; vgl. KOETZ, J. pr. [2] 75, 498); aus  $\alpha$ -Brom-isopropylmalonester beim Erhitzen mit Diäthylamin (K.). Aus dem Ester erhält man die Säure durch Verseifung mit 40%iger Kalilauge (M.). — Krystalle (aus Aceton + Chloroform) (M.). F:  $170-171^\circ$  (M.). Unlöslich in Chloroform (M.). — Silbersalz. Leicht löslich in Wasser (M.). —  $BaC_8H_{10}O_4$ . Fast unlöslich in heißem Wasser (M.).

**Diäthylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Flüssig. Kp<sub>130</sub>:  $175-178^\circ$ ; Kp<sub>760</sub>:  $140-141^\circ$  (MEYENBERG, B. 28, 786); Kp<sub>15</sub>:  $110-112^\circ$  (KOETZ, J. pr. [2] 75, 498). — Wird beim Schütteln mit wäßr. Ammoniaklösung in Aceton und Malonester gespalten (K.).

**Mononitril, 3-Methyl-2-methylsäure-buten-(2)-nitril-(1), Isopropyliden-cyanessigsäure,  $\beta, \beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-acrylsäure**  $C_8H_7O_2N = (CH_3)_2C : C(CN) \cdot CO_2H$ . B. Aus

Aceton und Cyanessigsäure in Gegenwart von Piperidin-hydrochlorid (KNOEVENAGEL, D. R. P. 162281; C. 1905 II, 726). — F: 130°.

**Äthylester-nitril, Isopropyliden-cyanessigsäure-äthylester**  $C_8H_{11}O_2N = (CH_3)_2C: C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Aceton und Cyanessigester in Gegenwart von etwas Diäthylamin, neben Isopropyliden-bis-cyanessigester  $(CH_3)_2C[CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$  (KOMPPA, B. 33, 3532). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 28°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sonst leicht löslich.

#### 4. Dicarbonsäuren $C_7H_{10}O_4$ .

1. **Heptendisäure (Dihydropiperylendicarbonsäure) vom Schmelzpunkt 120–121°**  $C_7H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$  (?). B. In geringer Menge neben Pimelinsäure bei der energischen Behandlung von Piperylendicarbonsäure mit Natriumamalgam in ätzalkalischer Lösung (WILLSTÄTTER, B. 31, 1549). — Blumenkohlartig verzweigte Krystallaggregate. F: 120–121°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Addiert 1 Mol.-Gew. Brom.

2. **Heptendisäure (Dihydropiperylendicarbonsäure) vom Schmelzpunkt 91°**  $C_7H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?). B. Aus Piperylendicarbonsäure durch Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung (WILLSTÄTTER, B. 31, 1548). — Prismatische Krystallaggregate (aus Wasser). Schmilzt unscharf bei 91°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — Entfärbt in Sodalösung Permanganat sofort. Addiert 1 Mol.-Gew. Brom.

3. **2-Methylsäure-hexen-(2)-säure-(1),  $\alpha$ -Amylen- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, Butylidenmalonsäure**  $C_7H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH: C(CO_2H)_2$ .

4.5 (?). Dibrom-2-methylsäure-hexen-(2)-nitril-(1), Dibrombutylidenmalonsäuremononitril (?)  $C_7H_9O_2NBr_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH: C(CN) \cdot CO_2H$  (?). B. Aus  $\alpha$ -Cyan-sorbinsäure (s. S. 806) in Chloroform und Brom (HAERDTL, M. 26, 1397). — Krystallpulver (aus Chloroform). F: 154–156°.

4. **2-Methylsäure-hexen-(1)-säure-(6)**  $C_7H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3):CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder **2-Methyl-hexen-(2)-disäure**  $C_7H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3):CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Neben Hexen-(1)-säure-(6) und Hexen-(2)-säure-(6) bei der Destillation von  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -methyl-adipinsäure (FICHTER, LANGGUTH, B. 30, 2053; A. 313, 380). — Säulen (aus Wasser). F: 153°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in heißem Wasser.

5. **3-Methylsäure-hexen-(1)-säure-(6),  $\delta$ -Amylen- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Vinyl-glutarsäure**  $C_7H_{10}O_4 = CH_2:CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von  $\alpha$ -Äthyliden-glutarsäure mit Natronlauge (FICHTER, EGGERT, B. 31, 2000). — Kleine Nadeln (aus Benzol oder Chloroform). F: 97–98°. — Vereinigt sich mit HBr zu der auch aus  $\alpha$ -Äthyliden-glutarsäure entstehenden  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Brom-äthyl]-glutarsäure (S. 676); das Bromadditionsprodukt ist von  $\alpha$ -Äthyliden-glutarsäure-dibromid verschieden.

6. **3-Methylsäure-hexen-(2)-säuren-(1),  $\alpha$ -Amylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäuren**  $C_7H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO_2H$ .

a) **Trans-Form, Propylfumarsäure, Äthylmesaconsäure**  $C_7H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

H · C · CO<sub>2</sub>H. B. Durch aufeinander folgendes Behandeln von Propylacetessig-säureäthylester mit 2 Mol.-Gew. Brom und alkoholischer Kalilauge (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 489; WALDEN, B. 24, 2035; SSEMENOW, ZK. 23, 438; B. 25 Ref., 161). Die Lösung der Äthylcitraconsäure (s. u.) in Chloroform wird mit wenig Brom versetzt und dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt (FITZIG, GLASER, A. 304, 187). Der Diäthylester entsteht bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge auf Dibrom-propyl-acetessigester (SSEMENOW, ZK. 30, 1023; C. 1899 I, 783). — Blättchen. F: 173° (D.), 172,5–173° (Ss.), 174–175° (F., G.). 1 Tl. löst sich in 90 Tln. Wasser von Zimmertemperatur (F., G.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (D.); schwer in kaltem Chloroform (F., G.), sehr wenig in Benzol und Schwefelkohlenstoff (F., G.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $9,3 \times 10^{-4}$  (WALDEN,

*Ph. Ch.* 8, 495). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung entstehen als Hauptprodukt Äthylbrenztraubensäure, als Nebenprodukte Buttersäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Malonsäure (F., DANNENBERG, A. 331, 127). Gibt in wäßr. Lösung bei der Reduktion mit Natriumamalgam Propylbernsteinsäure (Ss., *JK.* 23, 439; B. 25 Ref., 161; F., G., A. 304, 188). Geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 105–110° in Äthylcitraconsäureanhydrid über (Ss., *JK.* 23, 439; B. 25 Ref., 161). —  $Ag_2C_7H_9O_4$ . Nadeln (Ss., *JK.* 23, 439). Etwas löslich in warmem Wasser (F., G., A. 304, 188). —  $CaC_7H_9O_4 + 2 (?) H_2O$ . Prismen oder Nadeln (Ss., *JK.* 23, 438; B. 25 Ref., 161). —  $BaC_7H_9O_4$ . Nadeln. Ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (F., G., A. 304, 188).

Äthylester-amid  $C_6H_{11}O_5N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO \cdot NH_2$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot NH_2) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln. F: 78–79° (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 490; vgl. WALDEN, B. 24, 2035).

Diamid  $C_7H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot NH_2) : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . Schmilzt unter Zersetzung bei 214–215° (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 490; vgl. WALDEN, B. 24, 2035).

b) *Cis-Form, Propylmaleinsäure, Äthylcitraconsäure*  $C_7H_{10}O_4 =$   
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H$

$\begin{matrix} H & \cdot & C & \cdot & CO_2H \\ | & & | \\ H & & C & \cdot & CO_2H \end{matrix}$  B. Das Anhydrid (Syst. No. 2476) entsteht beim Erhitzen von Äthylmesaconsäure mit 1 Tl. Acetylchlorid auf 105° (SSEMENOW, *JK.* 23, 439; B. 25 Ref., 161). Man destilliert Äthylitaconsäure und behandelt das Übergegangene mit Wasserdampf (FITTIG, GLASER, A. 304, 184). — Prismen (aus Wasser). Blättchen (aus Chloroform). Nadeln (aus Äther-Ligroin). F: 92–94° (Ss.). Schmilzt bei 93–95° unter Anhydridbildung (F., G.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin (F., G.). — Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 135–150° größtenteils in Äthylitaconsäure über (F., G.). Gibt in wäßr. Lösung bei der Reduktion mit Natriumamalgam Propylbernsteinsäure (F., G.). —  $Ag_2C_7H_9O_4$ . Krystallpulver (Ss.). Sehr wenig löslich in Wasser (F., G.). —  $CaC_7H_9O_4 + H_2O$ . Blättchen (Ss.). —  $BaC_7H_9O_4 + \frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln (Ss.); Blättchen (F., G.). In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (F., G.).

7. *3-Methylsäure-hexen-(2)-säure-(6),  $\gamma$ -Amylen- $\alpha$ - $\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyliden-glutarsäure*  $C_7H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch trockne Destillation von  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure (FICHTER, B. 20, 2369; F., EGGEERT, B. 31, 1998). Aus  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure durch Kochen mit Natronlauge (F., DREYFUS, B. 33, 1454). Bei der Einw. von Natriumalkoholat auf  $\delta$ -Caprolacton- $\gamma$ -carbonsäure-äthylester (F., E., B. 31, 1999). — Nadeln. F: 152° (F.). Leicht löslich in heißem Wasser und Äther; sehr wenig in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther (F., E.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,2 \times 10^{-5}$  (F., MÜHLHAUSER, B. 35, 341). — Geht durch Destillation oder durch Behandlung mit Acetylchlorid in das Anhydrid (Syst. No. 2476) über (F., E.). Wird von Natriumamalgam zu  $\alpha$ -Äthyl-glutarsäure reduziert (F., E.). Addiert HBr zu  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Brom-äthyl]-glutarsäure, Brom zu  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -[ $\alpha$ -brom-äthyl]-glutarsäure (F., E.). Wird von NaOH in  $\alpha$ -Vinyl-glutarsäure (s. o. No. 5) umgelagert. —  $Ag_2C_7H_9O_4$ . Amorph (F., E.). —  $Ca(C_7H_9O_4)_2 + 2H_2O$ . Nadelchen (F., E.). —  $CaC_7H_9O_4 + H_2O$ . Nadelchen (F., E.). —  $BaC_7H_9O_4$ . Blättchen (F., E.).

8. *3-Methylsäure-hexen-(3)-säure-(1),  $\beta$ -Amylen- $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonsäure,  $\gamma$ -Äthyl-itaconsäure, Propylidenbernsteinsäure*  $C_7H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von Äthylcitraconsäure mit Wasser auf 160° (SSEMENOW, *JK.* 23, 440; B. 25 Ref., 162). Beim Erwärmen von Äthylparaconsäureester in Alkohol mit Natrium-äthylat (FITTIG, GLASER, A. 304, 181). — Prismen (aus Wasser). F: 162–167° (Zers.) (F., G.), 164–165° (Ss.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Chloroform, sehr wenig in Äther, Benzol und Ligroin (F., G.). — Geht bei der Reduktion mit Natriumamalgam schwerer als Äthylcitraconsäure und Äthylmesaconsäure in Propylbernsteinsäure über (F., G.). —  $Ag_2C_7H_9O_4$ . Krystallpulver (Ss.). Schwer löslich in Wasser (F., G.). —  $CaC_7H_9O_4 + H_2O$ . Blättchen (Ss.). In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (F., G.). —  $BaC_7H_9O_4$ . Krystallinisch. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (F., G.).

9. *3-Methylsäure-hexen-(4)-säure-(6),  $\alpha$ -Amylen- $\alpha$ - $\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl-glutaconsäure*  $C_7H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Äthylidicarboxylglutaconsäuretetraäthylester ( $C_7H_9 \cdot O_2C) \cdot C(C_2H_5) \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  mit alkoholischer Kalilauge (GUTHZEIT, DRESSSEL, B. 23, 3182) oder mit wäßr. Kalilauge (RUBE-

MANN, *Soc.* **63**, 882). — Krystallinisch. F: 118–120° (G., D.). —  $Ag_2C_7H_8O_4$ . Niederschlag (G., D.).

Diäthylester  $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig.  $Kp_{13}$ : 130–132°;  $D_{15}^{20}$ : 1,0227 (RUHEMANN, *Soc.* **63**, 882). — Liefert mit konz. Ammoniak bei 100°  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy- $\beta$ -äthyl-pyridin.

10. **3-Methylsäure-hexen-(5)-säure-(1),  $\delta$ -Amylen- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure, Allylbernsteinsäure**  $C_7H_{10}O_4 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 3,3-Dimethylsäure-hexen-(5)-säure-(1) auf 160° (HJELT, *B.* **16**, 334). — Blättchen (aus Alkohol). F: 93–94° (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,09 \times 10^{-4}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* **8**, 459). — Verliert von 140° an Wasser; bei 250° destilliert das ölige Anhydrid über (HJ.). Löst man die Säure in rauchender Bromwasserstoffsäure und verdunstet die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur oder kocht sie nach dem Verdünnen mit Wasser  $CH_2=CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (HJ.). —  $Ag_2C_7H_8O_4$ .  
schnell auf, so erhält man die Lactonsäure  $CH_3 \cdot CH \cdot O \cdot CO$  (HJ.).

Amorph. Schwer löslich (HJ.). —  $CaC_7H_8O_4$ . Krystalle. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (HJ.). — Bariumsalz. Amorph. Sehr leicht löslich (HJ.).

11. **2,2-Dimethyl-pentendisäuren,  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -butylen- $\alpha, \gamma$ -dicarbonsäuren,  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-glutaconsäuren**  $C_7H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ .

a) **Trans-Form**  $C_7H_{10}O_4 = \begin{matrix} H \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H \\ HO_2C \cdot \dot{C} \cdot H \end{matrix}$ . B. Aus  $\alpha'$ -Brom- $\alpha, \alpha$ -dimethyl-glutarsäurediäthylester durch alkoholische Kalilauge, neben dem Lacton der  $\alpha'$ -Oxy- $\alpha, \alpha$ -dimethylglutarsäure (PERKIN, *Soc.* **81**, 249, 253). Aus  $\beta$ -Oxy- $\alpha, \alpha$ -dimethyl-glutarsäure durch rasche Destillation oder durch Überführung in den (nicht rein erhaltenen)  $\beta$ -Chlor- $\alpha, \alpha$ -dimethyl-glutarsäurediäthylester und Verseifung des letzteren mit alkoholischer Kalilauge (PERKIN, SMITH, *Soc.* **83**, 16). Durch Methylieren von Glutaconsäurediäthylester bei 0° und Verseifen des entstehenden Estergemisches, wobei ein Gemisch von cis- und trans- $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-glutaconsäure und von  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl-glutaconsäure entsteht (BLAISE, *C. r.* **136**, 692; *Bl.* [3] **29**, 1019; vgl. HENRICH, *B.* **32**, 670; *M.* **20**, 558). — Nadeln. F: 172° (P., *Soc.* **81**, 253). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 168°, bei schnellem Erhitzen bei 172° (B., *Bl.* [3] **29**, 1022). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; schwer in Chloroform, Äther, Toluol, leicht in Eisessig (P., *Soc.* **81**, 253). — Liefert beim Erhitzen Brenzterebinsäure und Isocapro lacton (B., COURTOT, *C. r.* **139**, 292; *Bl.* [3] **35**, 152). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen Dimethylmalonsäure und Oxalsäure (P., *Soc.* **81**, 255). Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf dem Wasserbade glatt in  $\beta$ -Jod- $\alpha, \alpha$ -dimethyl-glutarsäure über (B., *C. r.* **136**, 1463; *Bl.* [3] **29**, 1034).

Diäthylester  $C_{11}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kochen der trans- $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-glutaconsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* **81**, 254). — Farbloses, angenehm riechendes Öl.  $Kp_{200}$ : 195–197°.

b) **Cis-Form**  $C_7H_{10}O_4 = \begin{matrix} H \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H \\ H \cdot \dot{C} \cdot CO_2H \end{matrix}$ . B. Durch Methylieren von Glutaconsäurediäthylester bei 0° und Verseifen des entstehenden Estergemisches, wobei ein Gemisch von cis- und trans- $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-glutaconsäure und von  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl-glutaconsäure erhalten wird (BLAISE, *C. r.* **136**, 692; *Bl.* [3] **29**, 1020; vgl. HENRICH, *B.* **32**, 670; **35**, 1664; *M.* **20**, 558). Man reduziert  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-acetondicarbonsäurediäthylester in verdünntem Alkohol mittels Natriumamalgams unter Einleiten von Kohlensäure und digeriert das Reduktionsprodukt mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und amorphem Phosphor (PERKIN, SMITH, *Soc.* **83**, 12). — Nadeln (aus Salzsäure). F: 135–137° (P., S.), 134–135° (B.). Sehr leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln; schwer löslich in Salzsäure (P., S.). — Die Lösung in Soda entfärbt Kaliumpermanganat schnell (P., L.). — Das Anhydrid ist ölig (P., S.).

12. **2-Methyl-2-methylsäure-penten-(4)-säure-(1),  $\delta$ -Amylen- $\beta, \beta$ -dicarbonsäure, Methyl-allyl-malonsäure**  $C_7H_{10}O_4 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2(CO_2H)_2$ .

Methyl- $[\beta$ -brom-allyl]-malonsäure-diäthylester  $C_{11}H_{17}O_4Br = CH_2:CH \cdot CBr \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 1,2,3-Tribrom-propan und Natriummethylmalonsäurediäthyl-

ester in Alkohol (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 91, 830). Aus Natrium- $[\beta$ -brom-allyl]-malonsäure-diäthylester und Methyljodid (P., S.). — Öl.  $Kp_{15}$ : 145—147°. — Gibt mit alkoholischer Kalilauge  $\delta$ -Pentin- $\beta$ , $\beta$ -dicarbonsäure  $CH:C\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

13. **2-Methyl-3-methylsäure-penten-(1)-säure-(5),  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -butylen- $\alpha$ , $\beta$ -dicarbonsäure, „Dimethylitaconsäure“**  $C_7H_{10}O_4 = CH_2:C(CH_3)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ . B. Teraconsäure wird mit 20%iger Natronlauge 12 Stunden gekocht und das erhaltene Säuregemisch aus Wasser umkrystallisiert; aus der Mutterlauge wird die Säure mit Äther extrahiert (FITTIG, PETKOW, A. 304, 208). — Krystalldrusen (aus Wasser). F: 146—147° (F., P.). In 100 Tln. wäbr. Lösung sind bei 15° 7,56 Tle., in 100 Tln. ätherischer Lösung 19,47 Tle. Säure enthalten (F., P.). — Bei der Oxydation mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung entstehen Formaldehyd und Lävulinsäure, daneben in geringer Menge Isoheptodilacton und Essigsäure (F., SCHWÄRTZLIN, A. 331, 104). Liefert beim Kochen mit Wasser als Hauptprodukt Isocapro lacton (F., P., A. 304, 216), mit verdünnter Schwefelsäure Terebinsäure (F., P., A. 304, 220). Geht durch Kochen mit Natronlauge größtenteils in Teraconsäure über (F., P., A. 304, 221). Liefert mit Brom die Bromisoterebinsäure (F., P., A. 304, 222). —  $CaC_7H_8O_4 + 2H_2O$ . Krystalle, in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (F., P., A. 304, 212). —  $BaC_7H_8O_4 + H_2O$  (F., P., A. 304, 213).

14. **2,3-Dimethylsäure-penten-(1),  $\alpha$ -Amylen- $\beta$ , $\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Äthylitaconsäure**  $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. FICHTER, SCHLAEPFER, B. 39, 1535. B. Neben  $\alpha$ , $\gamma$ -Dimethylitaconsäure beim Kochen von Methyläthylmaleinsäure mit 20%iger Natronlauge (FICHTER, RUDIN, B. 37, 1618). — Prismatische Krystalle. F: 148—150° (Zers.). — Bariumsalz. Sehr wenig löslich in Wasser. Über eine Säure  $C_7H_{10}O_4$ , für welche ebenfalls die Konstitution der Äthylitaconsäure  $C_7H_8\cdot CH(CO_2H)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H$  in Betracht gezogen wird, s. bei Methyläthylmaleinsäureimid (Syst. No. 3202).

15. **2-Methyl-3-methylsäure-penten-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Amylen- $\beta$ , $\gamma$ -dicarbonsäure, Methyläthylmaleinsäure, zweibasische Hämatinsäure**  $C_7H_{10}O_4 = CH_3\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2H$ . B. Das Anhydrid (Syst. No. 2476) entsteht: beim Erhitzen von brenzweinsäurem Natrium mit Brenztraubensäure und Essigsäureanhydrid (FITTIG, PARKER, A. 267, 214; vgl. dagegen KÜSTER, GALLER, A. 345, 10); beim Erhitzen von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-bernsteinsäureanhydrid in Chloroform mit Brom im geschlossenen Rohr auf 90° bis 100° (BISCHOFF, B. 23, 3422); bei der Destillation von Methyläthyläpfelsäure  $HO_2C\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$  (MICHAEL, TISSOT, B. 24, 2545; J. pr. [2] 46. 303; KÜSTER, GALLER, HAAS, A. 345, 11); bei der Destillation von  $\alpha$ , $\gamma$ -Dimethyl-paraconsäure [neben 2-Methyl-penten-(3)-säure-(1)] (FICHTER, RUDIN, B. 37, 1616); bei der trocknen Destillation von  $CH_3\cdot C\equiv C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$  (KÜSTER, HAAS, MEZGER, A. 345, 25). Das Imid (Syst. No. 3202) entsteht: beim Erhitzen von  $CH_3\cdot C\equiv C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$  mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 125—130° (KÜSTER, B. 33, 3023; A. 315, 211; B. 35, 2948; A. 345, 2); aus  $CH_3\cdot C\equiv C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$  bei der trocknen Destillation (KÜSTER, HAAS, MEZGER, A. 345, 23) oder beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 130° (KÜSTER, B. 33, 3023; A. 315, 207; B. 35, 2948; KÜ., GALLER, A. 345, 19).

Man erhält aus dem Anhydrid bzw. dem Imid durch Behandeln mit Barytwasser das Bariumsalz der Methyläthylmaleinsäure. Die Säure ist in freiem Zustande nicht bekannt; bei dem Versuch, sie aus ihren Salzen durch Säuren abzuscheiden, erhält man stets das Anhydrid (BISCHOFF, B. 23, 3422; FITTIG, PARKER, A. 267, 215).

$Ag_2C_7H_8O_4$ . Blättchen (FL., PA., A. 267, 218). —  $CaC_7H_8O_4 + H_2O$ . Blättchen (FL., PA., A. 267, 217; KÜ., B. 33, 3023; A. 315, 214). In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (FL., PA.). —  $BaC_7H_8O_4 + H_2O$ . Tafeln (FL., PA., A. 267, 214; KÜ., B. 33, 3023; A. 315, 212). Die Löslichkeit in kaltem Wasser beträgt 1:316, in heißem Wasser 1:527 (KÜ., H. 55, 511).

Dimethylester  $C_9H_{14}O_4 = C_2H_5\cdot C(CO_2\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von methyläthylmaleinsäurem Silber und Methyljodid auf dem Wasserbade (KÜSTER, GALLER, A. 345, 16). — Flüssigkeit.  $Kp$ : 235°.

**Monoamid**  $C_7H_{11}O_3N = C_2H_5 \cdot C(CO \cdot NH_2) : C(CH_3) \cdot CO_2H$  oder  $C_2H_5 \cdot C(CO_2H) : C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Das Ammoniumsalz entsteht bei Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Methyläthylmaleinsäureanhydrid (KÜSTER, HAAS, A. 345, 17). — Ammoniumsalz  $NH_4C_7H_{10}O_3N$ . Weißer voluminöser Niederschlag. Löslich in Wasser.

**16. 2-Methyl-3-methylsäure-penten-(2)-säure-(5),  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -butylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, Isopropyliden-bernsteinsäure,  $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-itaconsäure, Teraconsäure**  $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2C : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Aceton, Bernsteinsäurediäthylester und festem Natriumäthylat in absolutem Äther unter Kühlung durch ein Eis-Kochsalz-Gemisch (STOBBE, B. 26, 2314). Aus  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -isopropyl-bernsteinsäure (neben Isopropylacrylsäure und  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -isopropyl-bernsteinsäure) durch überschüssige Soda (SSEMENOW, Jk. 31, 286; C. 1899 I, 1205). Durch Kochen von Dimethylitaconsäure (S. 785) mit Natronlauge (FITTIG, PETKOW, A. 304, 221). Aus Dimethylcitraconsäureanhydrid durch Erhitzen mit Wasser im Einschlußrohr auf  $140^\circ$  (Ss., Jk. 30, 1006; C. 1899 I, 780). In kleiner Menge bei der trocknen Destillation von Terebinsäure (Syst. No. 2619) (Fr., GEISLER, A. 208, 50). — Darst. Aus Aceton, Bernsteinsäurediäthylester und Natriumäthylat: STOBBE, B. 26, 2314; A. 282, 281, 286; B. 36, 198; FITTIG, PETKOW, A. 304, 208.

Trikline (Fock, A. 208, 51) Krystalle (aus Äther). F:  $160-161^\circ$  (STOBBE, B. 26, 2314); schmilzt bei raschem Erhitzen bei  $154-156^\circ$  (SSEMENOW Jk. 30, 1006; C. 1899 I, 780). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem und in Alkohol, etwas weniger leicht in Äther (FITTIG, GEISLER, A. 208, 51), schwer in Benzol und Chloroform (St., B. 26, 2314). Molekulare Verbrennungswärme: 796,1 Cal. (OSSIPOW, Ph. Ch. 4, 484). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  (bei  $25^\circ$ ):  $1,4 \times 10^{-4}$  (SMITH, Ph. Ch. 25, 211), der zweiten Stufe  $k_2$  (durch Zuckerinversion bei  $100^\circ$  bestimmt):  $0,46 \times 10^{-6}$  (SMITH, Ph. Ch. 25, 240). — Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Wasser und ihr eigenes Anhydrid (Syst. No. 2476); bei der Destillation an der Luft entsteht daneben auch Dimethylcitraconsäureanhydrid (FITTIG, KRAFFT, A. 304, 195). Bei der Oxydation mit Permanganat in schwach alkalischer Lösung entstehen Aceton, Oxaleessigsäure, Essigsäure und Oxalsäure (FITTIG, SCHWÄRTZLIN, A. 331, 97; vgl. FITTIG, B. 33, 1295). Wird durch Natriumamalgam schwerer als Dimethylcitraconsäure und Dimethylmesaconsäure zu Isopropylbernsteinsäure reduziert (FITTIG, KRAFFT, A. 304, 206). Durch Erhitzen mit 3 Vol. Wasser im Einschlußrohr auf  $190^\circ$ , ebenso mit 20%iger Schwefelsäure auf  $175^\circ$  entsteht Isocapro lacton (SSEMENOW, Jk. 30, 1007; C. 1899 I, 780). Bei der Einwirkung von Chlor in Gegenwart von Wasser entsteht Chlorterebinsäure (FITTIG, FROST, A. 226, 368), von Brom in Gegenwart von Wasser oder in absolut-ätherischer Lösung Bromterebinsäure (FITTIG, FROST, A. 226, 366). In Schwefelkohlenstoff wirkt Brom auf Teraconsäure nicht ein (Fr., Fr., A. 226, 366). Geht bei der Einw. von höchst konz. Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Terebinsäure über (Fr., GEISLER, A. 208, 54). Dieselbe Umwandlung erfolgt beim Kochen mit konz. Salzsäure oder beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (10 ccm konz. Schwefelsäure auf 10 ccm Wasser) auf  $100^\circ$  (Fr., Fr., A. 226, 365). Wird durch längeres Kochen mit 20%iger Natronlauge teilweise in Dimethylitaconsäure umgelagert (FITTIG, PETKOW, A. 304, 208).

$Ag_2C_7H_9O_4$ . Nadeln oder Krusten. Ziemlich leicht löslich (ROSER, A. 220, 257). —  $CaC_7H_9O_4$ . Pulver. Sehr wenig löslich in heißem Wasser (FITTIG, GEISLER, A. 208, 52). —  $BaC_7H_9O_4$ . Krystalle. Sehr wenig löslich in heißem Wasser (Fr., GEI., A. 208, 52).

**Flüssiger Monoäthylester**  $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2C : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Eintragen von 1 At.-Gew. Natrium in die absol.-alkoholische Lösung des Terebinsäureäthylesters (ROSER, A. 220, 225). Beim Behandeln von 1 Mol.-Gew. Terebinsäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in alkoholischer Lösung (R., A. 220, 258). — Flüssig. Nicht destillierbar. Etwas löslich in Wasser. —  $NaC_9H_{13}O_4$ . Nadeln (aus wasserfreiem Äther). —  $AgC_9H_{13}O_4$ . Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

**Fester Monoäthylester**  $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2C : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Veresterung der Teraconsäure (STOLLÉ, J. pr. [2] 67, 199). — Nadeln (aus Wasser). F:  $118-120^\circ$ .

**Diäthylester**  $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Teraconsäure in absolutem Alkohol mittels HCl (FROST, A. 226, 365). — Bleibt bei  $-20^\circ$  flüssig. Kp:  $254-255^\circ$  (korr.). — Teraconsäureester kondensiert sich in Gegenwart von Natriumäthylat mit Aldehyden  $R \cdot CHO$  oder Ketonen  $R \cdot CO \cdot R'$  zu Fulgensäuren vom Typus  $(CH_3)_2C : C(CO_2H) \cdot C(CO_2H) : CH \cdot R$  bzw.  $(CH_3)_2C : C(CO_2H) \cdot C(CO_2H) : \dot{C}(R)(R')$  (STOBBE, B. 38, 3673, 3893; 39, 292, 761; A. 380, 26; St., LEUNER, B. 38, 3682, 3897; St., ECKERT, B. 38, 4075). In einigen Fällen wurden zwei stereoisomere Formen der Fulgensäure erhalten; im Falle des Cuminols wurde außer zwei stereoisomeren Dimethyl-cumyl-fulgensäuren noch Dimethyl-cumylden-paraconsäure erhalten (St., L., B. 38, 3897).

17. **2,3-Dimethyl-penten-(3)-disäure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -butylen- $\alpha,\gamma$ -dicarbon-säure,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-glutaconsäure**  $C_7H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt 8 g  $\beta$ -Methyl-glutaconsäurediäthylester mit 1,9 g Natrium und 30 g Methyljodid und etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf  $120^\circ$  oder läßt auf 4 g Ester 0,96 g Natrium und 10 g Methyljodid in ätherischer Lösung einwirken und verseift den entstandenen Ester mit  $1\frac{1}{2}$  n-Salzsäure (FEIST, BEYER, A. 345, 123). Man kocht  $\alpha$ -Brom- $\alpha,\beta$ -dimethyl-glutarsäurediäthylester mit Diäthylanilin, fraktioniert das erhaltene Öl und verseift die bei  $239-240^\circ$  siedende Fraktion mit Salzsäure (DARBISHIRE, THORPE, Soc. 87, 1720). Beim Kochen des  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäurediäthylesters  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit Salzsäure, neben 2,6-Dioxy-3,4-dimethyl-pyridin (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1696). Beim Kochen des  $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan glutaconsäurediäthylesters  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit konz. Salzsäure (R., TH., Soc. 87, 1700). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei  $145^\circ$  unter Bildung des Anhydrids (Syst. No. 2476) (R., TH.); schmilzt bei langsamem Erhitzen bei  $142^\circ$ , bei schnellem Erhitzen bei  $148^\circ$  (F., B.). — Erhitzt man das trockne Ammoniumsalz, das man beim Eindampfen einer ammoniakalischen Lösung der Säure erhält, unter 500 mm Druck, so destilliert das 2,6-Dioxy-3,4-dimethyl-pyridin (R., TH.). —  $Ag_2C_7H_8O_4$ . Amorph (R., TH.; F., B.). —  $BaC_7H_8O_4$ . Krystalle (aus Wasser) (F., B.).

**Halbnitril, 2,3-Dimethyl-penten-(3)-nitril-(5)-säure-(1)**  $C_7H_8O_2N = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3) : CH \cdot CN$ . B. Beim Kochen von 2,6-Dioxy-4,5-dimethyl-3-cyan-pyridin (Syst. No. 3349) mit 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, C. 1907 I, 459). — Farblose oder ganz schwach gelbe nadelförmige Prismen. F:  $191,5-192^\circ$ . Sublimiert farblos. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. Färbt sich beim Aufbewahren violett. — Reduziert Permanganat und Goldchlorid. Liefert mit Eisenchlorid die Säure  $HO_2C \cdot C(CH_3) \cdot C(CH_3) : C \cdot CN$  —  $HO_2C \cdot C(CH_3) \cdot C(CH_3) : C \cdot CN$  —  $Cu(C_7H_8O_2N)_2$ . Gelbbraun.

18. **2-Methyl-3-methylsäure-penten-(3)-säure-(1),  $\gamma$ -Amylen- $\beta,\gamma$ -dicarbon-säure, Methyl-äthyliden-bernsteinsäure,  $\alpha,\gamma$ -Dimethyl-itaconsäure**  $C_7H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. FICHTER, SCHLAEPFER, B. 39, 1535. — B. Neben  $\alpha$ -Äthyl-itaconsäure beim Kochen von Methyläthylmaleinsäure mit 20%iger Natronlauge (FICHTER, RUDIN, B. 37, 1617). Man kocht  $\alpha,\gamma$ -Dimethyl-paracon-säureester mit Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung 5 Stunden lang und dampft den Rückstand mit überschüssiger wäßr. Natronlauge ein (F., R., B. 37, 1618). — Körnchen (aus Wasser). F:  $202^\circ$  (Zers.). Kaum löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Petroläther; ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und Äther. —  $CaC_7H_8O_4 + H_2O$ . Nadelchen. —  $BaC_7H_8O_4 + H_2O$ . Nadeln. Löslich in Wasser.

19. **2-Methyl-3-methylsäure-penten-(3)-säuren-(5),  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -butylen- $\alpha,\beta$ -dicarbon-säuren**  $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ .

a) **Trans-Form, Isopropylfumarsäure, Dimethylmesaconsäure**  $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C \cdot CO_2H$ . B. Man setzt Isopropylacetessigsäureäthylester in Äther mit Brom

$HO_2C \cdot \ddot{C} \cdot H$  unter Eiskühlung um, verjagt den Äther und den Bromwasserstoff auf dem Wasserbade und behandelt das Bromierungsprodukt mit etwa 5–6 Mol.-Gew. festem Kaliumhydroxyd, das mit etwa dem halben Gewicht absol. Alkohols gemischt ist (WALDEN, B. 24, 2038; vgl. DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 491). Dimethylcitraconsäure wird in Chloroformlösung mit etwas Brom dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, worauf man Ligroin zusetzt (FITTIG, KRAFFT, A. 304, 200). — Darst. Durch Zersetzung von zweifach gebromtem Isopropylacetessigester mit alkoholischer Kalilauge; diese muß so lange nachgegeben werden, bis die Masse dauernd alkalisch reagiert (Ausbeute 35–40%). Die Reinigung geschieht durch Esterifizieren und Verseifen des Diäthylesters mit Alkali (SSEMENOW, ZR. 30, 1003; C. 1899 I, 780). — Krystalle (aus Wasser). F:  $186-187^\circ$  (D.),  $185-186^\circ$  (F., K.). Kp<sub>18</sub>:  $205^\circ$  (F., K.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser, sehr wenig in Chloroform und kaltem Wasser (F., K.). Destilliert im Vakuum unverändert; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck entstehen die Anhydride der Dimethylitaconsäure und Dimethylcitraconsäure (F., K.). —  $Ag_2C_7H_8O_4$ . Nadeln. Löslich in heißem Wasser (F., K.). —  $CaC_7H_8O_4 + 2H_2O$ . Säulen. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (F., K.). —  $BaC_7H_8O_4 + 4H_2O$ . Säulen. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (F., K.).

**Diäthylester**  $C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von alkoholischer Kalilauge auf Dibromisopropylacetessigester (SSEMENOW, ZR. 30, 1023; C. 1899 I, 783). — Kp:  $240-241^\circ$ .

**Äthylester-amid**  $C_8 H_{11} O_2 N = (CH_3)_2 CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2 H_5) : CH \cdot CO \cdot NH_2$  bzw.  $(CH_3)_2 CH \cdot C(CO \cdot NH_2) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2 H_5$ . Fäden. F: 94–95° (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 492; vgl. SSEMENOW, C. 1899 I, 780).

**Diamid**  $C_7 H_{11} O_2 N_2 = (CH_3)_2 CH \cdot C(CO \cdot NH_2) : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 240° (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 492; vgl. SSEMENOW, C. 1899 I, 780).

b) *Cis-Form*, **Isopropylmaleinsäure**, **Dimethylcitraconsäure**  $C_7 H_{10} O_4 = (CH_3)_2 CH \cdot C \cdot CO_2 H$  B.. Das Anhydrid (Syst. No. 2476) entsteht neben Teraconsäureanhydrid,  $H \cdot C \cdot CO_2 H$ .

wenn Teraconsäure unter gewöhnlichem Druck destilliert wird (FITTING, KRAFFT, A. 304, 196). Das Anhydrid entsteht aus Dimethylmesaconsäure und 2 Mol. Gew. Acetylchlorid bei 110° in 8 Stunden (SSEMENOW, J. 30, 1005; C. 1899 I, 780). — Nadeln (aus Äther-Ligroin). F: 91–93° (Zers.) (F., K.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, ziemlich schwer in Chloroform, unlöslich in Ligroin (F., K.). — Die Salze entstehen aus dem Anhydrid durch Metallocarbonate (SSEMENOW, J. 30, 1006; C. 1899 I, 780). —  $Ag_2 C_7 H_8 O_4$ . Unlöslich in Wasser (F., K.). —  $CaC_7 H_8 O_4 + H_2 O$ . Schuppen (F., K.). —  $BaC_7 H_8 O_4 + 1\frac{1}{2} H_2 O$ . Schuppen. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (F., K.).

20. **2,4-Dimethyl-penten-(2)-disäure**,  **$\beta$ -Amylen- $\beta,\beta$ -dicarbonsäure**,  **$\alpha,\gamma$ -Dimethyl-glutaconsäure**  $C_7 H_{10} O_4 = HO_2 C \cdot CH(CH_3) \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2 H$ . B. Aus  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-glutarsäure durch Einw. von Schwefelsäure (REFORMATSKI, J. 30, 463; C. 1898 II, 886). Man erhitzt  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\gamma$ -dimethyl-glutarsäureester mit Essigsäureanhydrid und verseift den erhaltenen Ester mit Alkalien (FEIST, REUTER, A. 370, 82). Durch Methylieren von Glutaconsäurediäthylester bei 0° und Verseifen des entstehenden Estergemisches, wobei ein Gemisch von cis- und trans- $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutaconsäure und von  $\alpha,\gamma$ -Dimethyl-glutaconsäure entsteht (BLAISE, C. r. 136, 692; Bl. [3] 29, 1020). — Nadeln. F: 147° (REF.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (REF.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,29 \times 10^{-4}$  (SCHISCHKOWSKI, Ph. Ch. 22, 181). — Gibt mit Phosphorpentachlorid die Verbindung  $HC \begin{matrix} C(CH_3) \cdot CO \cdot C(CH_3) \cdot CO \\ CH(CH_3) \cdot CO \cdot C(CH_3) \cdot CO \end{matrix} O$  (Syst. No. 2503) neben der Verbindung  $C_7 H_7 O_2 Cl$  (s. u.) (F., REUT.). Der Ester läßt sich durch Methyljodid und Natriumäthylat in  $\alpha,\alpha,\gamma$ -Trimethyl-glutaconsäureester überführen (BLAISE, Bl. [3] 29, 1026).

Verbindung  $C_7 H_7 O_2 Cl$ . B. Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf  $\alpha,\gamma$ -Dimethyl-glutaconsäure, neben einer Verbindung  $C_{14} H_{14} O_5$  (FEIST, REUTER, A. 370, 84). — Nadeln (aus Petroläther). F: 82–83°. Leicht löslich in Essigester. Flüchtig mit Wasserdampf.

21. **4-Methyl-2-methylsäure-penten-(2)-säure-(1)**,  **$\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -butylen- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure**, **Isobutylidenmalonsäure**  $C_7 H_{10} O_4 = (CH_3)_2 CH \cdot CH : C(CO_2 H)_2$ .

Diäthylester  $C_{11} H_{18} O_4 = C_7 H_8 O_4 (C_2 H_5)_2$ . Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von BRAUN (M. 17, 212) erscheint es nicht ausgeschlossen, daß dieser Ester ein Gemisch von  $(CH_3)_2 CH \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2 H_5)_2$  und  $(CH_3)_2 C : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2 H_5)_2$  gewesen ist. B. Bei 3-tägigem Erhitzen von 50 g Isobutyraldehyd mit 100 g Malonsäureester und  $1\frac{1}{2}$  Mol. Gew. Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SCHRYVER, Soc. 63, 1344). — Flüssig.  $Kp_{22}$ : 128–132°.

**$\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -cyan- $\alpha$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure** oder  **$\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -cyan- $\beta$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_7 H_9 O_2 N = (CH_3)_2 CH \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 H$  oder  $(CH_3)_2 C : CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 H$  oder Gemisch der beiden. B. Bei 8-stündigem Erhitzen von Cyanessigsäure mit 1 Mol. Gew. Isobutyraldehyd auf 100° (BRAUN, M. 17, 219). — Nadeln und Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 87–88°. Leicht löslich in Alkohol usw., außer in Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen in  $CO_2$  und das Nitril  $C_6 H_7 N$ . Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Malonsäure, Isobutyraldehyd und Ammoniak. Addiert kein Brom. —  $Ca(C_7 H_8 O_2 N)_2 + 5 H_2 O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

22. **2,2-Dimethyl-3-methylsäure-buten-(3)-säure-(1)**,  **$\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -butylen- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure**,  **$\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -methylen-bernsteinsäure**  $C_7 H_{10} O_4 = (CH_3)_2 C(CO_2 H) \cdot C : (CH_3) \cdot CO_2 H$ . B. Beim Erhitzen von Trimethyl-brombernsteinsäureanhydrid mit Diäthylanilin (BONE, SPRANKLING, Soc. 81, 55; B., HENSTOCK, Soc. 83, 1388). — Krystalle. F: 140–141° (B., S.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther (B., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei

25°;  $1,67 \times 10^{-4}$  (B., H.). — Entfärbt in sodaalkalischer Lösung sofort Kaliumpermanganatlösung (B., S.; B., H.). Absorbiert Brom und Bromwasserstoff in der Kälte (B., S.; B., H.). Liefert bei der Behandlung mit Acetylchlorid ein flüssiges Anhydrid (Syst. No. 2476) (B., H.). —  $Ag_2C_7H_9O_4$  (B., H.). — Calciumsalz. Unlöslicher Niederschlag (B., H.).

Diäthylester  $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2C(CO_2C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2C_2H_5$ . B. Beim Kochen von Dimethyl-methylen-bernsteinsäure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (BONE, HENSTOCK, Soc. 83, 1389). — Flüssig.  $Kp_{755-760}^0$ : 173–176° (B., SPRANKLING, Soc. 81, 56);  $Kp_{90}^0$ : 126–127° (B., H.).  $D_{15}^{20}$ : 1,0169;  $D_{15}^{25}$ : 1,0128;  $D_{15}^{30}$ : 1,0091 (PERKIN, Soc. 83, 1389).  $n_D^{15}$ : 1,43577;  $n_D^{17}$ : 1,44535;  $n_D^{19}$ : 1,45037 (P., Soc. 83, 1390). Magnetische Rotation: P., Soc. 83, 1389. — Absorbiert leicht Brom unter Bildung eines Esters, der bei der Verseifung eine Säure  $C_7H_{10}O_4Br_2$  liefert (B., S.). Absorbiert HBr in der Kälte unter Bildung eines Diäthylesters  $C_{11}H_{18}O_4Br$  (B., S.).

23. *Dicarbonsäure*  $C_7H_{10}O_4$ . B. Die Lactonsäure  $HO_2C \cdot \underset{\text{O} \text{-----} CO}{CH \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2}$  (Syst.

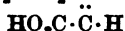
No. 2624) liefert bei der Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure eine Säure  $C_7H_{10}O_4$  vom Schmelzpunkt 153°; wird der Methylester  $C_8H_{12}O_4$  dieser Säure mit Natriumisoamylat erhitzt und dann verseift, so erhält man eine Dicarbonsäure  $C_7H_{10}O_4$  (CONRAD, B. 33, 1921; vgl. PERKIN, Soc. 81, 249). — Krystallinische Masse. F: 150°. Leicht löslich in heißem Wasser, Benzol, Alkohol. —  $Ag_2C_7H_9O_4$ . Schwär löslich.

24. *Dicarbonsäure*  $C_7H_{10}O_4$  aus Pilopinsäure s. bei dieser, Syst. No. 2619.

## 5. Dicarbonsäuren $C_8H_{12}O_4$ .

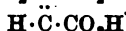
1. *3-Methylsäure-hepten-(2)-säuren-(1),  $\alpha$ -Hexylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäuren*  $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ .

a) *Trans-Form, n-Butyl-fumarsäure, Propylmesaconsäure*  $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H$



B. Propylcitraconsäure wird in Chloroformlösung mit wenig Brom dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt (FITTIG, FICHTER, A. 304, 250). — Nadelchen (aus Wasser). F: 170°.  $Kp_{16}^0$ : 240°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol, sehr wenig in Chloroform und Ligroin. — Durch Reduktion mit Natriumamalgam entsteht n-Butyl-bernsteinsäure. —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Krystallwarzen (aus Wasser). —  $CaC_8H_{10}O_4 + 2H_2O$ . Nadelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $BaC_8H_{10}O_4 + H_2O$ . Krystalle.

b) *Cis-Form, n-Butyl-maleinsäure, Propylcitraconsäure*  $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H$



B. Propylitaconsäure wird destilliert und die Propylcitraconsäure als Anhydrid aus dem Destillat mit Wasserdampf abgeblasen (FITTIG, FICHTER, A. 304, 245). — Dreiseitige Täfelchen (aus Äther-Ligroin). Schmilzt bei 80° unter Anhydridbildung. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol; ziemlich leicht in Chloroform. — Durch Erhitzen mit Wasser auf 130–160° entsteht Propylitaconsäure, durch Reduktion mit Natriumamalgam n-Butyl-bernsteinsäure. —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Weißes amorphes Pulver. —  $CaC_8H_{10}O_4 + H_2O$ . Mikroskopische Täfelchen. Löslich in ca. 130 Tln. siedendem Wasser. —  $BaC_8H_{10}O_4$ . Weiße Krystallfitterchen.

2. *3-Methylsäure-hepten-(2)-säure-(7),  $\delta$ -Hexylen- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyliden-adipinsäure*  $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Destillation der 3-Methylsäure-heptanol-(2)-säure-(7), neben Hepten-(2)-säure-(7), von welcher sie durch Behandlung mit Wasserdampf befreit wird (FICHTER, GULLY, B. 30, 2050). — Krystalle (aus Wasser). F: 130°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

3. *3-Methylsäure-hepten-(3)-säure-(1),  $\beta$ -Hexylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure,  $\gamma$ -Propyl-itaconsäure*  $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht in geringer Menge neben Hepten-(3)-säure-(1) und dem Lacton  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{O} \text{-----} CO}{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}$  bei langsamem Destillieren von Propylparaconsäure (FITTIG, SCHMIDT, A. 255, 75, 84).

Propylparaconsäureester wird in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat erhitzt und der entstehende Ester mit Natronlauge verseift (FITTIG, SCHMIDT, A. 256, 106; FITTIG, FIOSTER, A. 304, 242). Beim Erhitzen von Propylcitraconsäure mit Wasser auf 130–160° (F., F.). — Prismen (aus Wasser). F: 159–160,5° (Zers.) (F., F., A. 304, 242). Fast unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff; sehr wenig löslich in Benzol, schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und warmem Äther (F., SCH., A. 255, 85). Geht bei der Destillation teilweise in Propylcitraconsäureanhydrid über (F., F., A. 304, 245). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung n-Butyl-bernsteinsäure (F., SCH., A. 256, 107). Gibt mit Bromwasser ein Reaktionsprodukt, das beim Kochen mit Wasser in Propyl-

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot CO$   
aconsäure  $HO_2C \cdot C \equiv CH$  übergeht (F., SCH., A. 256, 108). Beim Erhitzen mit

rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120° entsteht Propylparaconsäure (F., F., A. 304, 244). —  $CaC_8H_{10}O_4 + H_2O$ . Längliche Blättchen (aus heißem Wasser). In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (F., F., A. 304, 242). —  $CaC_8H_{10}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen (aus kaltem Wasser) (F., F., A. 304, 243). —  $BaC_8H_{10}O_4$ . Blättchen (aus heißem Wasser). In kaltem Wasser leichter löslich als in warmem (F., F., A. 304, 243). —  $BaC_8H_{10}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Krystalle aus kaltem Wasser (F., F., A. 304, 243).

4. **3-Methyl-hepten-(4)-disäure,  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -amylen- $\alpha,\epsilon$ -dicarbonsäure**  $C_9H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man bringt 0,9 g Natrium und 35 g Malonsäurediäthylester in 175 ccm Benzol zusammen und gibt zu dem entstandenen Natriummalonsäurediäthylester 28 g Sorbinsäurediäthylester; man erhitzt alsdann 8 Stunden auf 50–60°, verseift das Reaktionsprodukt mit wäbr.-alkoholischer Kalilauge und erhitzt die hierbei erhaltene rohe, ölige Säure auf 160° (VORLÄNDER, WEISSHEIMER, SPONNAGEL, A. 345, 228). — Nicht destillierbares, zähflüssiges Öl. — Wird durch Kaliumpermanganat in Sodälösung zu Brenzweinsäure und Oxalsäure oxydiert.

Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Methylheptendisäure und absolutem Alkohol mittels HCl (V., W., SP., A. 345, 229). — Öl von obstartigem Geruch.  $Kp_{28}$ : 158–160°. — Reduziert alkalische Permanganatlösung sofort.

5. **3-Äthylsäure-hexen-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Propyl-glutaconsäure**  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ .

Mononitril  $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H) : CH \cdot CN$ . B. Aus dem Ammoniumsalz des 2,6-Dioxy-4-propyl-3,5-dicyan-pyridins durch Kochen mit 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, C. 1902 II, 700; 1907 I, 459). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt gegen 225–227° unter Zersetzung. Leicht löslich in siedendem Wasser, sehr wenig in Äther. — Gibt in wäbr. Lösung mit Kupfersulfat einen gelbroten Niederschlag. Färbt sich mit Eisenchlorid violett und mit Kaliumnitrit blau.

6. **2-Methyl-3-methylsäure-hexen-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Hexylen- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure, Methyl-n-propyl-maleinsäure**  $C_9H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Man erhält das Bariumsalz, wenn man Hämopyrrol mit Chromsäure oxydiert und das hierbei entstehende Methyl-propyl-maleinimid (Syst No 3202) mit Baryt verseift (KÜSTER, B. 35, 2954). Das Anhydrid (Syst. No. 2476) entsteht, wenn man Propylacetessigsäurediäthylester in Äther mit Kaliumcyanid und 40%iger Salzsäure umsetzt, das Reaktionsprodukt durch Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade verseift und die hierbei entstandene Methyl-propyl-äpfelsäure trocken destilliert (KÜSTER, HAAS, B. 37, 2471; A. 346, 9); man gewinnt aus dem Anhydrid durch Einw. von Basen die entsprechenden Salze. Die Säure selbst ist in freiem Zustande nicht existenzfähig. —  $CuC_8H_{10}O_4$ . Heißblauer voluminöser Niederschlag (K., H., A. 346, 12). —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Amorph (K., H., A. 346, 12). —  $BaC_8H_{10}O_4 + H_2O$ . Blättchen (K., B. 35, 2954; K., H., B. 37, 2471; A. 346, 12). Löst sich in kaltem Wasser 1:339, in heißem Wasser 1:591 (K., H. 55, 513).

Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz der Methylpropylmaleinsäure und Äthyljodid (KÜSTER, HAAS, A. 346, 13). — Gelbes Öl von anisartigem Geruch. Zersetzt sich bei ca. 190°. Schwer löslich in Wasser.

Monoamid  $C_9H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot NH_2) : C(CH_3) \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : C(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Methylpropylmaleinsäureanhydrids (KÜSTER, HAAS, A.

**346, 13).** — Nur in Form des Ammoniumsalzes bekannt. —  $NH_4C_8H_{11}O_3N$ . Undeutlich kristallinisch. Leicht löslich in Wasser.

**7. 2-Methyl-3-methylsäure-hexen-(5)-säuren-(1),  $\epsilon$ -Hexylen- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäuren,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -allyl-bernsteinsäuren**  $C_8H_{12}O_4 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht in einer hochschmelzenden und einer niedrigschmelzenden Form beim Erhitzen von  $\alpha'$ -Methyl- $\alpha$ -allyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure auf  $150^\circ$  (HJELT, *B.* 25, 490).

*a) Hochschmelzende oder Para-Form*  $C_8H_{12}O_4 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Prismen. *F*:  $147-148^\circ$  (*H.*, *B.* 25, 490). Löst sich in 66 Tln. Wasser von  $20^\circ$  (*H.*, *B.* 25, 490). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k*:  $2,43 \times 10^{-4}$  (COLLAN, vgl. *H.*, *B.* 25, 491). Geht bei längerem Erhitzen auf  $170^\circ$  in das Anhydrid der niedrigschmelzenden Form über (*H.*, *B.* 25, 490). Beim Kochen mit Schwefelsäure entstehen zwei stereoisomere Lactonsäuren  $C_8H_{10}O_4$  (Syst. No. 2619) (*H.*, *B.* 29, 1860). —  $CuC_8H_{10}O_4$ . Flocken (*H.*, *B.* 25, 490). —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Pulver (*H.*, *B.* 25, 490). —  $CaC_8H_{10}O_4 + H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich (*H.*, *B.* 25, 490). —  $BaC_8H_{10}O_4 + H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich (*H.*, *B.* 25, 490).

*b) Niedrigschmelzende oder Meso-Form*  $C_8H_{12}O_4 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Nadeln. *F*:  $86-87^\circ$  (*H.*, *B.* 25, 490). Löst sich in 27 Tln. Wasser (*H.*, *B.* 25, 490). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k*:  $2,33 \times 10^{-4}$  (COLLAN; vgl. *H.*, *B.* 25, 491). Beim Kochen mit Schwefelsäure entstehen zwei stereoisomere Lactonsäuren  $C_8H_{10}O_4$  (Syst. No. 2619) (*H.*, *B.* 29, 1860). —  $CaC_8H_{10}O_4 + H_2O$  (*H.*, *B.* 25, 491). —  $BaC_8H_{10}O_4 + 2H_2O$ . Leicht löslich (*H.*, *B.* 25, 491).

**8. 2-Methyl-4-methylsäure-hexen-(3)-säure-(6),  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -amylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure,  $\gamma$ -Isopropyl-itaconsäure**  $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Isopropylparaconsäureester wird in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat erhitzt und der entstehende Ester verseift (FITTIG, BURWELL, *A.* 304, 259). — Krystalle (aus Wasser). *F*:  $189-192^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Ligroin. — Bleibt bei 20-stündigem Kochen mit 20% iger Natronlauge fast völlig unverändert und wird durch 3-stündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure quantitativ in die Säure  $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2619) verwandelt. —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Krystalle (aus

Wasser). —  $CaC_8H_{10}O_4 + H_2O$ . Nadeln. —  $BaC_8H_{10}O_4 + 2H_2O$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

**9. 2-Methyl-4-methylsäure-hexen-(4)-säuren-(6),  $\delta$ -Methyl- $\alpha$ -amylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäuren**  $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$ .

*a) Trans-Form, Isobutylfumar säure, Isopropylmesaconsäure*  $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H$ .

$HO_2C \cdot C \cdot H$ . *B.* Man setzt Isobutylacetessigsäureäthylester in Äther mit Brom unter Eiskühlung um, verjagt den Äther und den Bromwasserstoff auf dem Wasserbade und behandelt das Bromierungsprodukt mit etwa 5–6 Mol.-Gew. festem Kaliumhydroxyd, das mit etwa dem halben Gewicht absolutem Alkohol gemischt ist (WALDEN, *B.* 24, 2038; vgl. DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 493). Isopropylcitraconsäure wird in Chloroformlösung mit wenig Brom dem Sonnenlicht ausgesetzt (FITTIG, BURWELL, *A.* 304, 266). — Monokline (STUBER, *A.* 304, 266) Blätter (aus Wasser). *F*:  $183^\circ$  (*F.*, *B.*),  $185^\circ$  (*D.*). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser (*D.*). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei  $25^\circ$ :  $9,3 \times 10^{-4}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 495). —  $BaC_8H_{10}O_4$ . Krystallinisch (*F.*, *B.*).

Äthylester-amid  $C_{10}H_{17}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot NH_2) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln. *F*:  $87^\circ$  (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 494; vgl. WALDEN, *B.* 24, 2025).

Diamid  $C_8H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot NH_2) \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2$ . Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei  $250-252^\circ$  (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 493; vgl. WALDEN, *B.* 24, 2025).

*b) Cis-Form, Isobutylmaleinsäure, Isopropylcitraconsäure*  $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H$ .

$H \cdot C \cdot CO_2H$ . *B.* Isopropylitaconsäure wird destilliert und aus dem Destillat die Isopropylcitraconsäure mit Wasserdampf abgeblasen (FITTIG, BURWELL, *A.* 304, 262).

Bei der Destillation von Isopropylparaconsäure (F., FEURER, A. 263, 132). Durch längeres

Sieden der Säure  $(CH_3)_2C:CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2619) (F., THRON, A. 304, 292).

— Nadeln oder Prismen (aus Chloroform + Ligroin). Schmilzt bei 78–81° unter Anhydridbildung (F., B., A. 304, 264). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, löslich in Chloroform, unlöslich in Ligroin (F., B., A. 304, 264). —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Käsiges Niederschlag (F., B., A. 304, 265). —  $BaC_8H_{10}O_4$ . Lockeres weißes Pulver. Löslich in 300 Tln. Wasser (F., B., A. 304, 265).

10. **4-Methyl-2-methylsäure-hexen-(4)-säure-(1)**  $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**5-Brom-4-methyl-2-methylsäure-hexen-(4)-säure-(1)**  $C_8H_{11}O_4Br = CH_3 \cdot CBr:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Durch Einw. von Natriumäthylat auf Malonester und ein Gemisch isomerer Tribrompentane (aus Dimethyläthylcarbinol); man fraktioniert das erhaltene Estergemisch im Vakuum und verseift. Neben der Säure  $CH_3 \cdot CBr:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$  erhält man die Säure  $(CH_3)_2C:CBr \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$  (s. u. sub No. 12) (IPATJEW, SWIDERSKI, *Ж.* 33, 536; C. 1902 I, 27). — F: 115–117°. Löslich in heißem Benzol.

11. **5-Methyl-2-methylsäure-hexen-(2)-säure-(1),  $\delta$ -Methyl- $\alpha$ -amylen- $\alpha$ - $\alpha$ -dicarbonsäure, Isoamylidenmalonsäure**  $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:C(CO_2H)_2$ .

Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_4 = C_8H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ . Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von BRAUN (M. 17, 212) erscheint es nicht ausgeschlossen, daß dieser Ester ein Gemisch von  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  und  $(CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  gewesen ist. B. Aus Malonester, Essigsäureanhydrid und Isovaleraldehyd (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 73, 1011). — Farbloses Öl.  $Kp_{11}$ : 133–135°.

**$\delta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan- $\alpha$ -amylen- $\alpha$ -carbonsäure oder  $\delta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan- $\beta$ -amylen- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_8H_{11}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$  oder  $(CH_3)_2CH \cdot CH:CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$  oder Gemisch der beiden. B. Durch 5–6-stündiges Erhitzen von Cyanessigsäure und Isovaleraldehyd im geschlossenen Rohr auf 100° (STRASSMANN, M. 18, 723). Bei etwa 4-stündigem Erwärmen äquivalenter Mengen von Isovaleraldehyd und Cyanessigsäure mit Piperidin auf dem Wasserbade (KNOEVENAGEL, D. R. P. 156560; C. 1905 I, 56). — Nadeln (aus Äther-Ligroin). F: 53° (Str.). Löslich in Wasser (Str.). — Wird durch Kochen mit Kalilauge in Ammoniak, Isovaleraldehyd (bzw. dessen Kondensationsprodukte) und Malonsäure zersetzt, verliert bei 100°  $CO_2$  und verwandelt sich in das Isoheptensäurenitril (S. 445) (Str.). —  $Ca(C_8H_{10}O_2N)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (Str.).

12. **2-Methyl-5-methylsäure-hexen-(2)-säure-(6),  $\delta$ -Methyl- $\gamma$ -amylen- $\alpha$ - $\alpha$ -dicarbonsäure, [Dimethylallyl]-malonsäure**  $C_8H_{12}O_4 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht bei der Einw. von 2,4-Dibrom-2-methyl-butan auf Natriummalonsäureester (IPATJEW, *Ж.* 30, 391; C. 1898 II, 660; J. pr. [2] 59, 543; SSOLONINA, *Ж.* 33, 734; C. 1902 I, 630); man verseift den Diäthylester mit alkoholischem Kali. — Krystalle. F: 82,5–83,5° (I.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (I.). — Entfärbt schnell  $KMnO_4$  (I.). Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt  $CO_2$  ab (I.) und geht dabei in die 2-Methyl-hexen-(2)-säure-(6) über (Ss.). Das Calcium-, Natrium- und Ammoniumsalz sind leicht löslich in Wasser, die Salze der Schwermetalle unlöslich (I.). —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Weißer krystallinischer Niederschlag (I.). —  $CaC_8H_{10}O_4$ . Krystallinischer Niederschlag (I.).

Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .  $Kp_{20}$ : 140–141°. Unlöslich in Wasser. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Gibt mit Nitrotylchlorid Chlorisonitrosoisoamylmalonsäureester (IPATJEW, *Ж.* 30, 391; C. 1898 II, 660; J. pr. [2] 59, 543; 61, 126).

**3-Brom-2-methyl-5-methylsäure-hexen-(2)-säure-(6)**  $C_8H_{11}O_4Br = (CH_3)_2C:CBr \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Bei der Einw. von Natriumäthylat auf Malonester und ein Gemisch isomerer Tribrompentane (aus Dimethyläthylcarbinol); man fraktioniert das erhaltene Estergemisch im Vakuum und verseift. Neben der Säure  $(CH_3)_2C:CBr \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$  erhält man die Säure  $CH_3 \cdot CBr:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$  (s. o. sub No. 10) (IPATJEW, SWIDERSKI, *Ж.* 33, 536; C. 1902 I, 27). — F: 157–158°.

13. **3,3-Dimethylsäure-hexen-(5),  $\epsilon$ -Hexylen- $\gamma,\gamma$ -dicarbonsäure, Äthylallyl-malonsäure**  $C_8H_{12}O_4 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Allylmalonsäureester, Äthyljodid und Natriumäthylat; man verseift den Diäthylester mit konz. Kalilauge und etwas Alkohol auf dem Wasserbade (HJEIT, B. 29, 1856). — Krystalle (aus Benzol). F: 107–108°.

Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_4 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Kp: 233° (H., B. 29, 1856).

14. **3-Methyl-4-methylsäure-hexen-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -amylen- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyliden-glutaconsäure**  $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Verseifen von  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäurediäthylester mit Salzsäure (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1709). Beim Verseifen von  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -äthyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäurediäthylester mit Salzsäure (R., TH., Soc. 87, 1712). — Platten (aus Wasser). Schmilzt bei 164° unter Bildung des Anhydrids (Syst. No. 2476). — Erhitzt man das trockne Ammoniumsalz, das man beim Eindampfen einer ammoniakalischen Lösung der Säure erhält, unter 500 mm Druck, so destilliert das 2,6-Dioxy-4-methyl-3-äthylpyridin. —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Mononitril,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan- $\alpha$ -amylen- $\gamma$ -carbonsäure  $C_8H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3):CH \cdot CN$ . B. Aus dem Ammoniumsalz des 2,6-Dioxy-4-methyl-3-äthyl-5-cyan-pyridins beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, C. 1907 I, 459). — Krystalle. F: 175–176°. Sublimierbar. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Liefert mit  $FeCl_3$  die Säure

$$HO_2C \cdot C(C_2H_5) \cdot C(CH_3):C \cdot CN$$

$$HO_2C \cdot C(C_2H_5) \cdot C(CH_3):C \cdot CN$$

15. **4-Methyl-3-methylsäure-hexen-(2)-säure-(6),  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -amylen- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyliden-glutarsäure, Dicrotonsäure**  $C_8H_{12}O_4 = CH_2 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Die Ester entstehen bei Einw. von Natriumäthylat auf die entsprechenden Crotonsäureester; man verseift mit Salzsäure (v. PECHMANN, B. 33, 3323). Der Diäthylester entsteht, wenn man auf Crotonsäureäthylester in Äther Natrium einwirken läßt und das amorphe Reaktionsprodukt mit Eis zerlegt; man verseift den Ester durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge (MICHAEL, B. 33, 3766). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 128–129° (M.), 129° (v. P.). Kp<sub>21</sub>: 210° (teilweise Zers.) (v. P.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Ligroin (v. P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ :  $2,8 \times 10^{-5}$  (PAUL, B. 33, 3328). — Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und das Anhydrid (Syst. No. 2476) (v. P.). Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehen Acetaldehyd (bezw. Essigsäure) und Brenzweinsäure, aber keine Oxalsäure (v. P.). Wird von Natriumamalgam nicht verändert (v. P.). Durch Brom entsteht ein Bromid, das bei der Zersetzung mit Wasser die Säure  $CH_3 \cdot CHBr \cdot C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$  (Syst. No. 2619) liefert (v. P.). Durch Anlagerung von

$$\begin{array}{c} O \\ | \\ CH_3 \cdot CH \cdot C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$$

Bromwasserstoff in Eisessig entsteht  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -bromäthyl]-glutarsäure (v. P.). —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Amorph (M.). —  $BaC_8H_{10}O_4 + H_2O$ . Schuppen (v. P.); Prismen (M.). Ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (M.).

Dimethylester  $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH:C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Natriumäthylat auf Crotonsäuremethylester (v. PECHMANN, B. 33, 3323). Aus Dicrotonsäure und ätherischem Diazomethan bei 0° (v. P.). — Kp<sub>16</sub>: 122–123°.

Monoäthylester  $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?). B. Aus Dicrotonsäure-anhydrid (Syst. No. 2476) und Natriumäthylat in Alkohol (v. P., B. 33, 3333). — Öl. Kp<sub>17</sub>: 174°; Kp<sub>44</sub>: 192°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Crotonsäureäthylester und Natriumäthylat (v. PECHMANN, B. 33, 3331). Man läßt auf Crotonsäureäthylester in Äther Natrium einwirken und zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser (MICHAEL, B. 33, 3766). — Öl. Kp<sub>5</sub>: 126° (korr.) (M.); Kp<sub>18</sub>: 137,5° (v. P.); Kp<sub>773</sub>: 258–259° (korr.) (geringe Zers.) (M.). — Reagiert langsam mit Brom unter Entwicklung von  $HBr$  (M.). Gibt in Äther mit Natrium ein braunes natriumhaltiges Produkt (M.).

16. **3-Methyl-4-methylsäure-hexen-(2)-säure-(6),  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -amylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure,  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -äthyliden-brenzweinsäure**  $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. STOBBER, C. 1899 II, 26; A. 308, 67.

B. Neben  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -äthyl-itaconsäure beim Eintragen eines Gemisches von Bernsteinsäure-ester und Methyläthylketon in alkoholfreies Natriumäthylat, suspendiert in absolutem Äther (Sto., A. 282, 302; Stobbe, Strigel, Meyer, A. 321, 105). — Prismen (aus Chloroform). F: 141–142° (Sto., A. 282, 303). Ist mit Wasserdampf nicht flüchtig (Sto., Str., M., A. 321, 105). 100 Tle. Wasser lösen 1,9–2,0 g Säure (Sto., Str., M., A. 321, 106). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, unlöslich in Schwefelkohlenstoff (Sto., A. 282, 304). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ :  $1,12 \times 10^{-4}$  (Smith; vgl. Sto., Str., M., A. 321, 107). — Wird bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Lävulinsäure, Essigsäure und  $CO_2$  gespalten (Sto., Str., M., A. 321, 107). Beim Erwärmen mit Schwefelsäure entsteht  $\beta$ - $\gamma$ -Dimethyl-butyrolacton- $\alpha$ -essigsäure (Sto., A. 282, 306; Sto., Str., M., A. 321, 109 Anm.). Liefert bei der Einw. von Brom  $\beta$ -Brom- $\beta$ - $\gamma$ -dimethyl-butyrolacton- $\alpha$ -essigsäure (Sto., A. 282, 308; Sto., Str., M., A. 321, 110). —  $K_2C_8H_{11}O_4 + H_2O$ . Tafeln (aus verdünntem Alkohol) (Sto., Str., M., A. 321, 107). —  $K_2C_8H_{10}O_4$ . Fitter (Sto., Str., M., A. 321, 107). —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Niederschlag (Sto., A. 282, 305). —  $CaC_8H_{10}O_4$ . Flockiger Niederschlag. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (Sto., A. 282, 305). —  $BaC_8H_{10}O_4 + 3H_2O$ . Niederschlag (Sto., A. 282, 304).

17. 3.4-Dimethylsäure-hexen-(2),  $\beta$ -Hexylen- $\gamma$ - $\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -äthyliden-bernsteinsäure,  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-itaconsäure  $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch 24-stündiges Kochen von Diäthylmaleinsäureanhydrid mit 20%iger Natronlauge (Fichter, Obladen, B. 42, 4706). — Krystalle. F: 136°.

18. 4-Methyl-3-methylsäure-hexen-(3)-säure-(1),  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -amylen- $\alpha$ - $\beta$ -dicarbonsäure,  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -äthyl-itaconsäure  $C_8H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C(C_2H_5) : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Neben  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -äthyliden-brenzweinsäure aus Bernsteinsäurediäthylester, Methyläthylketon und alkoholfreiem Natriumäthylat in absolutem Äther (Stobbe, A. 282, 302; Stobbe, Strigel, Meyer, A. 321, 105, 115). — Nadeln (aus Wasser). F: 179–181° (Zers.) (Smith, Ph. Ch. 25, 212), 181° (Zers.) (Sto., Str., M., A. 321, 116). Ist mit Wasserdampf sehr wenig flüchtig (Sto., Str., M., A. 321, 116). 100 ccm Wasser lösen bei 17° 0,08 g Säure (Sto., Str., M., A. 321, 116). In Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform weniger löslich als die  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -äthyliden-brenzweinsäure, fast unlöslich in Petroläther und Benzol (Sto., Str., M., A. 321, 116). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  (bei 25°):  $1,5 \times 10^{-4}$  (Smith, Ph. Ch. 25, 212), der zweiten Stufe  $k_2$  (durch Zuckereinversion bei 100° bestimmt):  $0,46 \times 10^{-4}$  (Smith, Ph. Ch. 25, 240). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Methyläthylketon, Oxalsäure und Essigsäure (Sto., Str., M., A. 321, 117). Gibt in wäßr. Suspension mit 2 At.-Gew. Brom Brom-methyl-äthyl-paraconsäure  $(CH_3)(C_2H_5)C \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2$  (Sto., Str., M., A. 321, 119). —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Flocken (Sto.,

O ————— CO  
Sto., M., A. 321, 117). —  $BaC_8H_{10}O_4$ . Tafelförmige Krystalle (Sto., Str., M., A. 321, 116).

Monoäthylester  $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot C(C_2H_5) : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht als Nebenprodukt aus Methyläthylketon, Bernsteinsäurediäthylester und alkoholfreiem Natriumäthylat in absolutem Äther (Sto., Str., M., A. 321, 126). — Unbeständiges Öl.  $Kp_{15}$ : 171–177°. —  $Ba(C_{10}H_{16}O_4)_2$ . Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

19. 3.4-Dimethylsäure-hexen-(3),  $\gamma$ -Hexylen- $\gamma$ - $\delta$ -dicarbonsäure, Diäthylmaleinsäure, Xeronsäure  $C_8H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C(C_2H_5) : C(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Das Anhydrid (Syst. No. 2476) entsteht: bei der Destillation von Citronensäure (neben Aceton und Citraconsäureanhydrid) (Fittig, A. 188, 64); bei der Destillation von Citraconsäureanhydrid (Fittig, A. 188, 67; Küster, A. 346, 80; H. 55, 516), bei der Destillation von Methyl- $CH_2 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot C_2H_5$  unter gewöhnlichem Druck, neben 3-Methyl-äthylparaconsäure

O ————— CO  
säure-hexen-(4) (Fichter, Obladen, B. 42, 4703, 4704); beim Erhitzen von symm. Diäthylbernsteinsäure mit Brom und  $CHCl_3$  auf 90–100° (Bischoff, B. 23, 3423); bei 70–80-stündigem Kochen von  $\alpha$ -Dibrom-buttersäure mit Silberpulver und Benzol, neben anderen Stoffen (Otto, A. 239, 277). — Man erhält aus dem Anhydrid durch Behandeln mit Ammoniak, fixen oder kohlensaurigen Alkalien in Wasser, sowie durch Erwärmen mit Wasser und  $CaCO_3$ , die entsprechenden Salze. Die freie Säure ist nicht bekannt. Bei dem Versuch, sie aus ihren Salzen durch Säuren abzuscheiden, erhält man das Anhydrid (F., A. 188, 61). Das Calciumsalz wird durch Kaliumdichromat und verdünnte Schwefelsäure zu Kohlensäure und Propionsäure oxydiert (Rosser, B. 15, 2012). Die Säure wird in alkalischer Lösung

durch Natriumamalgam nicht verändert (F., A. 188, 70). Das Anhydrid liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff (D: 1,88) im geschlossenen Rohr auf 180–190°  $\alpha,\alpha'$ -Diäthylbernsteinsäure (OTTO, A. 239, 279). Verbindet sich nicht mit Brom (F., A. 188, 70). —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Pulvriger Niederschlag. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser (F., A. 188, 61). —  $CaC_8H_{10}O_4 + H_2O$ . Krystallinisch. Verliert bei 130–140°  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. Wird bei 170° wasserfrei (F., A. 188, 63). —  $BaC_8H_{10}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystallinisch. Wird bei 140° wasserfrei (F., A. 188, 64).

**20. 3-Methoxyäthyl-penten-(2)-disäure,  $\beta$ -Isopropyl-glutaconsäure**  $C_8H_{12}O_4$   
 $= HO_2C \cdot CH_2 \cdot C[CH(CH_3)_2] \cdot CH \cdot CO_2H$ .

Mononitril  $C_8H_{11}O_3N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C[CH(CH_3)_2] \cdot CH \cdot CN$ . B. Aus dem Ammoniumsalz des 2,6-Dioxy-4-isopropyl-3,5-dicyan-pyridins durch Kochen mit 60%iger Schwefelsäure (GUARISCHI, C. 1907 I, 459). — Krystalle. F: 177–178°.

**21. 3-Äthyl-2-methylsäure-penten-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Äthyl- $\alpha$ -butylen- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure**  $C_8H_{12}O_4 = (C_2H_5)_2C : C(CO_2H)_2$ .

Mononitril  $C_8H_{11}O_3N = (C_2H_5)_2C : C(CN) \cdot CO_2H$ . B. Aus Natriumcyanessigsäureäthylester und Diäthylketon in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade (GARDNER, HAWORTH, Soc. 95, 1965). — Prismen (aus Petroläther). F: 55°. Sehr leicht löslich in Benzol, Essigester, Alkohol, schwer in Petroläther. — Zerfällt beim Destillieren in Kohlendioxyd und  $\beta,\beta$ -Diäthyl-acrylsäurenitril.

**22. 2-Methyl-3-äthylsäure-penten-(1)-säure-(5), 3-Methoxyäthyl-pentandisäure,  $\beta$ -Isopropenyl-glutarsäure**  $C_8H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH[C(CH_3)_2 \cdot CH_3] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben einer Säure  $C_8H_{12}O_4$  und einer Verbindung  $C_{10}H_{14}O_5$  bei der Oxydation von Carvon mit  $KMnO_4$ -Lösung (WALLACH, A. 275, 156; B. 27, 1496; TIEMANN, SEMMLER, B. 28, 2149). — Krystalle. F: 94–95°. —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ .

**23. 2-Methyl-3-äthyl-penten-(3)-disäure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-glutaconsäure**  $C_8H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_2H_5) \cdot CH \cdot CO_2H$ .

Mononitril  $C_8H_{11}O_3N = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(C_2H_5) \cdot CH \cdot CN$ . B. Aus 2,6-Dioxy-5-methyl-4-äthyl-3-cyan-pyridin durch 60%ige Schwefelsäure (GUARISCHI, C. 1907 I, 459). — Weißes Pulver. Schmilzt gegen 200°.

**24. 2,2,3-Trimethyl-penten-(3)-disäuren,  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trimethyl-glutaconsäuren**  $C_8H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H$ .

a) *Hochschmelzende oder trans-Form*  $C_8H_{12}O_4 = \begin{matrix} HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_2 \\ | \\ H \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$ . Zur Konfiguration vgl. PERKIN, SMITH, Soc. 83, 773. B. Durch Hydrolyse des  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha,\beta$ -trimethyl-glutarsäurediäthylesters mit konz. Salzsäure (PERKIN, THORPE, Soc. 71, 1182). Als Ester durch Erhitzen des  $\beta$ -Oxy- $\alpha,\alpha,\beta$ -trimethyl-glutarsäurediäthylesters mit Acetylchlorid unter gewöhnlichem Druck (BLAISE, Bl. [3] 29, 1025). Als Ester durch Einw. von Diäthylanilin auf  $\beta$ -Brom- $\alpha,\alpha,\beta$ -trimethyl-glutarsäureester, sowie am besten durch Einw. von Zinkstaub auf  $\beta$ -Chlor- $\alpha,\alpha,\beta$ -trimethyl-glutarsäureester in alkoholischer mit HCl gesättigter Lösung (P., Th., Soc. 71, 1182). — Tafeln. F: 148° (P., Th.). Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, löslich in Acetylchlorid (P., Th.). — Kaliumpermanganat und Brom werden nur langsam entfärbt (P., Th.). Natriumamalgam wirkt nicht ein (P., Th.). Natrium in siedender Äthylalkoholischer Lösung reduziert zu Trimethylglutarsäure (P., Th.). — Das Kupfersalz ist ein blauer krystallinischer Niederschlag (P., Th.). —  $Ag_2C_8H_{10}O_4$ . Weißer Niederschlag (P., Th.).

Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{20}$ : 160° bis 165° (PERKIN, THORPE, Soc. 71, 1182);  $Kp_{20}$ : 132–135° (BLAISE, Bl. [3] 29, 1025).

b) *Niedrigschmelzende oder cis-Form, Iso- $\alpha,\alpha,\beta$ -trimethyl-glutaconsäure*  
 $C_8H_{12}O_4 = \begin{matrix} HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH_2 \\ | \\ HO_2C \cdot C \cdot H \end{matrix}$ . Zur Konfiguration vgl. PERKIN, SMITH, Soc. 83, 773.



(KÜSTER, HAAS, A. 346, 14). — Man gewinnt aus dem Anhydrid durch Umsetzung mit Basen die entsprechenden Salze. Die Säure selbst ist in freiem Zustande nicht bekannt. —  $CuC_9H_{10}O_4$ . Amorph. Blaugrün. —  $Ag_2C_9H_{10}O_4$ . Amorph. —  $BaC_9H_{10}O_4 + H_2O$ . Blättchen.

## 6. Dicarbonsäuren $C_9H_{14}O_4$ .

1. *2-Methyl-5-methylsäure-hepten-(3)-säure-(7), ε-Methyl-γ-hexylen-α,β-dicarbonsäure, „Isobutylitaconsäure“*  $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht beim Kochen von Isobutylitaconsäure mit Natrolauge und wird aus den Mutterlaugen der beim Ansäuern ausfallenden unveränderten Isobutylitaconsäure mit Äther gewonnen (FITTIG, ERLÉNBACH, A. 304, 311). — Farblose prismatische Krystalle (aus Äther-Ligroin). F: 95°. In 100 Tln. Wasser lösen sich bei 25° 1,863 Tle., in Alkohol bei 19° 35,6 Tle. Leicht löslich in Chloroform, heißem Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Durch Einw. von Brom entsteht neben wenig Dibromid hauptsächlich die Säure  $(CH_3)_2CH \cdot CH \cdot CHBr \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2619). —  $Ag_2C_9H_{11}O_4$ . Weißer Niederschlag. —  $CaC_9H_{11}O_4$ . Sehr wenig löslich in Wasser. —  $BaC_9H_{11}O_4$ . Kryställchen.

2. *5-Methyl-2-methylsäure-hepten-(4)-säure-(1), δ-Methyl-γ-hexylen-α,α-dicarbonsäure*  $C_9H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) (IPATJEW, J. pr. [2] 59, 551). — Sirup. —  $Ag_2C_9H_{11}O_4$ . Unlöslich in Wasser. —  $CaC_9H_{11}O_4$ . Unlöslich in Wasser.

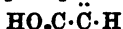
Diäthylester  $C_{13}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriummalonester und 1,3-Dibrom-3-methyl-pentan (IPATJEW, J. pr. [2] 59, 549). — Flüssig. Kp<sub>24</sub>: 155–156°. D<sub>4</sub>: 1,0037.

3. *2-Methyl-5-methylsäure-hepten-(4)-säure-(7), ε-Methyl-β-hexylen-α,β-dicarbonsäure, γ-Isobutyl-itaconsäure*  $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Produkten bei der Destillation von Isobutylparaconsäure (FITTIG, SOHNEGANS, A. 255, 102, 107). Durch Kochen von Isobutylparaconsäure mit Natronlauge (FICHTER, DREYFUS, B. 33, 1453). Beim Kochen von Isobutylparaconsäure-äthylester mit alkoholischem Natriumäthylat (FITTIG, KRÄNCKER, A. 256, 97). Durch Erhitzen von Isobutylitaconsäure mit Wasser auf 160° (FITTIG, SCHIRMACHER, A. 304, 304). Durch Kochen von Isobutylitaconsäure mit Natronlauge (FI., SCH., A. 304, 325). — Schlecht ausgebildete Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Anhydridbildung bei langsamem Erhitzen zwischen 160° und 165°, bei raschem Erhitzen bei 170° (FI., KR., A. 256, 99). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Wasser (FI., KR., A. 256, 99). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Isovaleraldehyd und Malonsäure (FITTIG, KÄHLERAND, A. 305, 52). Wird durch Natriumamalgam nicht verändert (FI., KR., A. 256, 102). Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure oder beim Erhitzen mit Schwefelsäure gar nicht oder nur in sehr geringem Maße verändert (FI., KR., A. 256, 101). Beim Erhitzen mit hochkonzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht eine geringe Menge Isobutylparaconsäure (FI., KR., A. 256, 101). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom in Wasser entsteht Isobutylitaconsäuredibromid und etwas Bromisobutylparaconsäure (FI., KR., A. 331, 142). —  $Ag_2C_9H_{11}O_4$ . Niederschlag. Sehr wenig löslich in heißem Wasser (FI., KR., A. 256, 100). —  $CaC_9H_{11}O_4$ . Pulver oder Krystallkrusten. Ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (FI., KR., A. 256, 100). —  $BaC_9H_{11}O_4$ . Pulver oder Krystallkrusten (FI., KR., A. 256, 100).

Diäthylester  $C_{13}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Isobutylitaconsäure und absolutem Alkohol mittels HCl bei 0° (FITTIG, KRÄNCKER, A. 256, 101). — Flüssig. Kp: 268°.

4. *2-Methyl-5-methylsäure-hepten-(5)-säuren-(7), ε-Methyl-α-hexylen-α,β-dicarbonsäuren*  $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ .

a) *Trans-Form, Isoamylfumarsäure, Isobutylmesaconsäure*  $C_9H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H$ . B. Isobutylitaconsäure wird in Chloroformlösung mit

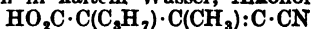


wenig Brom dem Sonnenlicht ausgesetzt (FITTIG, SCHIRMACHER, A. 304, 302). — Blättchen (aus Wasser). F: 205–206° (F., SCH.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr leicht in siedendem Wasser, fast unlöslich in Chloroform und Benzol (F., SCH.). — Durch Oxydation mit  $KMnO_4$  entsteht Isobutylbrenztraubensäure (FITTIG, KÄHLERAND, A. 305, 58). —  $Ag_2C_9H_{11}O_4$  (F., SCH.). —  $CaC_9H_{11}O_4 + H_2O$  (F., SCH.). —  $BaC_9H_{11}O_4 + H_2O$ . Pulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (F., SCH.).

b) *Cis-Form, Isoamylmaleinsäure, Isobutylcitraconsäure*  $C_8H_{14}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H$   
 $H \cdot C \cdot CO_2H$  B. Entsteht neben 2-Methyl-hepten-(4)-säure-(7) und Isobutylitaconsäure bei der Destillation von Isobutylparaconsäure (FITTIG, WEIL, A. 283, 279). Bei der Destillation der Isobutylitaconsäure (F., SCHIRMACHER, A. 304, 299). — Farblose Krystallblättchen aus Chloroform-Ligroin. Schmilzt zwischen 75,5° und 80° unter Anhydridbildung (F., SCH.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (F., SCH.). — Oxydation: F., KÄ., A. 305, 56. —  $Ag_2C_8H_{12}O_4$ . Voluminöser Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (F., SCH.). —  $CaC_8H_{12}O_4$ . Weißes Pulver (F., SCH.). —  $BaC_8H_{12}O_4$ . Feines Pulver. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (F., W.).

5. *3-Methyl-4-methylsäure-hepten-(2)-säure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -hexylen- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -propyl-glutaconsäure*  $C_9H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ .

Mononitril, *3-Methyl-4-methylsäure-hepten-(2)-nitril-(1)*  $C_9H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CN$ . B. Beim Kochen von 2,6-Dioxy-4-methyl-5-propyl-3-cyanpyridin mit 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, C. 1907 I, 459). — Nadel förmige Krystalle (aus Wasser). F: 154—155°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. —



Addiert Brom. Liefert mit  $FeCl_3$  die Säure  $HO_2C \cdot C(C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \cdot CN$

6. *3,4-Dimethylsäure-hepten-(6),  $\zeta$ -Heptylen- $\gamma,\delta$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -allyl-bernsteinsäure*  $C_9H_{14}O_4 = H_2C \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Entsteht in einer hochschmelzenden und einer niedrigschmelzenden Form beim Erhitzen von  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -allyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure auf 150°. Man trennt die beiden diastereoisomeren Säuren durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser, wobei sich die hochschmelzende Form zuerst ausscheidet (HJELT, B. 25, 489).

a) *Hochschmelzende oder Para-Form*  $C_9H_{14}O_4 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Blätter. F: 163—166° (HJ.). Löst sich bei 20° in 110 Tln. Wasser (HJ.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  bei 25°:  $2,69 \times 10^{-4}$  (WALDEN, Ph. Ch. 8, 463). Elektrolytische Dissoziationskonstante der zweiten Stufe  $k_2$  (durch Zuckerinversion bei 100° bestimmt):  $2,3 \times 10^{-6}$  (SMITH, Ph. Ch. 25, 232). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt größtenteils in das Anhydrid der niedrigschmelzenden Form über (HJ.).

b) *Niedrigschmelzende oder Meso-Form*  $C_9H_{14}O_4 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Tafeln. F: 108—111° (HJ.). Löst sich in 37 Tln. Wasser (HJ.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k_1$  bei 25°:  $3,59 \times 10^{-4}$  (WALDEN, Ph. Ch. 8, 463).

7. *3,5-Dimethylsäure-hepten-(3),  $\gamma$ -Heptylen- $\gamma,\epsilon$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\gamma$ -Diäthyl-glutaconsäure*  $C_9H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH \cdot C(C_2H_5) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Chlor- $\alpha,\gamma$ -diäthyl-glutaconsäure-diäthylester  $C_{13}H_{22}O_4Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CCl \cdot C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-aceton- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäurediäthylester durch Phosphorpentachlorid (MAZZUCCHELLI, R. A. L. [5] 14 I, 570). — Öl. — Einw. von Alkalien: M.

8. *4,4-Dimethylsäure-hepten-(1),  $\alpha$ -Heptylen- $\delta,\delta$ -dicarbonsäure, Propyl-allylmalonsäure*  $C_9H_{14}O_4 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Allylmalonsäurediäthylester, Propylbromid und Natriumäthylat (HJELT, B. 29, 1856). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). F: 115°.

Diäthylester  $C_{13}H_{22}O_4 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Kp: 240° bis 241° (HJELT, B. 29, 1856).

9. *3-Methoxyäthyl-hexen-(2)-disäure,  $\beta$ -Tanacetogendicarbonsäure*  $C_9H_{14}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C[CH(CH_3)_2] \cdot CH \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Thujaketonsäure mit alkalischer Bromlösung (TIEMANN, SEMMLER, B. 30, 432, 435; WALLACH, B. 30, 424). — F: 116—118° (T., S.), 113—114° (W.). — Gibt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  quantitativ  $\omega$ -Dimethyl-lävulinsäure (T., S., B. 30, 435).

10.  *$\alpha$ -Tanacetogendicarbonsäure*  $C_9H_{14}O_4 = \begin{array}{c} H_3C \\ | \\ HO_2C \cdot HC \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH(CH_3)_2 \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{array}$  a. Syst.

11. **2-Methyl-3,3-dimethylsäure-hexen-(5),  $\beta$ -Methyl- $\varepsilon$ -hexylen- $\gamma,\gamma$ -dicarbonsäure, Isopropylallylmalonsäure**  $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Allylmalonsäurediäthylester, Isopropylbromid und Natriumäthylat (HJELT, B. 29, 1856). — Krystalle. F: 112,5°.

Diäthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Kp: 232–238° (HJELT, B. 29, 1856).

## 7. Dicarbonsäuren $C_{10}H_{16}O_4$ .

1. **2-Methylsäure-nonen-(2 oder 3)-säure-(1)**  $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH \cdot C(CO_2H)_2$  oder  $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Mononitril  $C_{10}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH \cdot C(CN) \cdot CO_2H$  oder  $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH \cdot CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$  oder Gemisch der beiden. B. Bei 60-stündigem Kochen von Cyanessigsäure mit Önanthol und Eisessig (FQUER, Bl. [3] 7, 770). — Perlmutterglänzende Blättchen. F: 116–118°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

2. **2-Methyl-5-methylsäure-octen-(4)-säure-(8),  $\zeta$ -Methyl- $\gamma$ -heptylen- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Isoamyliden-glutarsäure**  $C_{10}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht bei der Kondensation von Glutarsäurediäthylester mit Isovaleraldehyd durch Natrium; man verseift den Ester durch Barytwasser (FITTIG, BRONNERT, A. 282, 344). — Blättchen (aus Wasser). F: 75°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in warmem Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und warmem Ligroin, schwer in kaltem Wasser. — Verbindet sich mit HBr. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. —  $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$ . Käsiges Niederschlag. —  $CaC_{10}H_{14}O_4 + H_2O$ . Schüppchen. Verliert bei 150°  $\frac{1}{2}H_2O$ . Schwerer löslich in heißem Wasser als in kaltem. —  $BaC_{10}H_{14}O_4 + H_2O$ . Blättchen. Verliert bei 150°  $\frac{1}{2}H_2O$ . Schwerer löslich in heißem Wasser als in kaltem.

3. **3-Methyl-5-methylsäure-octen-(7)-säure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\zeta$ -heptylen- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\beta'$ -Methyl- $\alpha$ -allyl-adipinsäure**  $C_{10}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Rechtsdrehende Form. B. Neben dem neutralen und sauren Äthylester bei der Einw. von Allyljodid auf die Natriumverbindung des (aktiven) Methylcyclopentanoncarbonsäureäthylesters  $H_2C \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 1284) in Gegenwart von Alkohol (HALLER, DESFONTAINES, C. r. 136, 1614). Man

verseift den (aktiven) Methylallylcyclopentanoncarbonsäureäthylester  $H_2C \cdot CO \cdot C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 1285) durch alkoholische Kalilauge (D., C. r. 138, 210) oder zuerst durch Natriumäthylat bei 170°, dann durch Kalilauge (H., D., C. r. 140, 1206). — Nadeln. F: 104° (D., C. r. 138, 211; H., D., C. r. 140, 1208). Kp<sub>20</sub>: 235° (H., D., C. r. 136, 1614). Schwer löslich in Wasser und Äther (D., C. r. 138, 211).  $[\alpha]_D + 27^{\circ}53'$  (0,1972 g Subst. in 10 ccm Alkohol) (H., D., C. r. 140, 1208).

Diäthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Neben dem sauren Ester und der freien Säure bei der Einw. von Allyljodid auf die Natriumverbindung des (aktiven) Methylcyclopentanoncarbonsäureäthylesters in Gegenwart von Alkohol (H., D., C. r. 136, 1614). — Flüssig. Kp<sub>17</sub>: 155°.  $\alpha$ :  $+4^{\circ}24'$  ( $l = 100$  mm).

4.  **$\gamma$ -Isopropyliden-pentan- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure,  $\gamma$ -Isopropyliden-pimelinsäure**  $C_{10}H_{16}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C[C(C_2H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Diäthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, SIMONSEN, Soc. 91, 1743). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 97°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Essigester, schwer in Wasser, Petroläther. — Bei der Oxydation entstehen Aceton und Bernsteinsäure.

Diäthylester  $C_{12}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C[C(C_2H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Digerieren von  $\gamma$ -[Bromisopropyl]-pimelinsäurediäthylester mit Pyridin auf dem Wasserbade (PERKIN, SIMONSEN, Soc. 91, 1743). — Kp<sub>13</sub>: 168°. — Gibt beim Erwärmen mit Natrium in Gegenwart von Toluol Isopropylidencyclohexanoncarbonsäureäthylester  $(CH_3)_2C : C \begin{matrix} \nearrow CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ \searrow CH_2 \end{matrix} \cdot CO$ .

5. **5-Äthyl-2-methylsäure-hepten-(4)-säure-(1),  $\delta$ -Äthyl- $\gamma$ -hexylen- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, [Diäthylallyl]-malonsäure**  $C_{10}H_{16}O_4 = (C_2H_5)_2C \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH$

$(CO_2H)_2$ . B. Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) (IPATJEW, *J. pr.* [2] 59, 548). — Zäher Sirup. —  $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$  —  $CaC_{10}H_{14}O_4$ . Ist bei  $110^\circ$  wasserfrei. Unlöslich in Wasser.

Diäthylester  $C_{14}H_{24}O_4 = (C_2H_5)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei der Einw. von Natriummalonsäurediäthylester auf 1.3-Dibrom-3-äthyl-pentan als mit Wasserdampf flüchtiger Anteil (neben nichtflüchtigem Acetylentetracarbonsäureester) (IPATJEW, *J. pr.* [2] 59, 546). — Flüssig.  $Kp_{25}$ :  $161-162^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,0017.

6. **2.6-Dimethyl-3-methylsäure-hepten-(2)-säure-(1),  $\zeta$ -Methyl- $\beta$ -heptylen- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure, Methyl-isoamyl-maleinsäure**  $C_{10}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H):C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

Diäthylester  $C_{14}H_{24}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Verseifung von  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -isoamyl- $\beta$ -cyan-buttersäureäthylester durch alkoholische Salzsäure, neben anderen Produkten (AUDEN, PERKIN, ROSE, *Soc.* 75, 912). — Öl.  $Kp_{20}$ :  $163^\circ$ . — Kocht man den Ester mit alkoholischer Kalilauge und säuert die erhaltene Lösung an, so erhält man Methyl-isoamyl-maleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476).

7. **2.2.5.5-Tetramethyl-hexen-(3)-disäure,  $\beta,\epsilon$ -Dimethyl- $\gamma$ -hexylen- $\beta,\epsilon$ -dicarbonsäure**  $C_{10}H_{18}O_4 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von  $\beta$ -Brom- $\alpha$ - $\alpha$ -dimethyl-bernsteinsäure mit Diäthylanilin auf  $130^\circ$  (BONE, HENSTOCK, *Soc.* 83, 1383). — Prismen (aus Petroläther).  $F$ :  $70^\circ$ . Läßt sich unter gewöhnlichem Druck unverändert destillieren. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $1,795 \times 10^{-5}$ . — Entfärbt alkalische Kaliumpermanganatlösung unter Bildung von  $\beta,\beta'$ -Dioxy- $\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethyl-adipinsäure. Wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in eine dimorphe Modifikation vom Schmelzpunkt  $61^\circ$  (s. u.) übergeführt. Wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein flüssiges Anhydrid ( $Kp_{20}$ :  $116-120^\circ$ ) verwandelt. —  $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$ .

Säure  $C_{10}H_{16}O_4$  (vermutlich dimorphe Form der 2.2.5.5-Tetramethyl-hexen-(3)-disäure vom Schmelzpunkt  $70^\circ$ ). B. Aus dem Anhydrid der 2.2.5.5-Tetramethyl-hexen-(3)-disäure (s. o.) beim Kochen mit Wasser (B., H., *Soc.* 83, 1385). Aus der 2.2.5.5-Tetramethyl-hexen-(3)-disäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (B., H., *Soc.* 83, 1385). — Nadeln.  $F$ :  $60-61^\circ$ . — Geht beim Umkrystallisieren aus Petroläther in die bei  $70^\circ$  schmelzende 2.2.5.5-Tetramethyl-hexen-(3)-disäure über.

## 8. Dicarbonsäuren $C_{11}H_{18}O_4$ .

1. **3-Methylsäure-decen-(2)-säuren-(1),  $\alpha$ -Nonylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäuren**  $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO_2H$ .

a) **Trans-Form,  $n$ -Heptyl-fumarsäure,  $n$ -Hexyl-mesaconsäure**  $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C \cdot CO_2H$ .

$HO_2C \cdot C \cdot H$ . B. Aus Hexylcitraconsäure, in Chloroform gelöst, und wenig Brom im Sonnenlicht (FITTIG, HOFFKEN, A. 304, 332). — Schuppen (aus Wasser).  $F$ :  $153-154^\circ$ . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. —  $Ag_2C_{11}H_{16}O_4$ . Weißer Niederschlag. —  $CaC_{11}H_{16}O_4 + H_2O$ . Warzenförmige Krystalle. —  $BaC_{11}H_{16}O_4$ . Harte Krusten. Löslich in Wasser und Alkohol.

b) **Cis-Form,  $n$ -Heptyl-maleinsäure,  $n$ -Hexyl-citraconsäure**  $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot C \cdot CO_2H$ .

$H \cdot C \cdot CO_2H$ . B. Durch Destillation der Hexylitaconsäure (FITTIG, HOFFKEN, A. 304, 329). — Nadeln (aus Chloroform-Ligroin). Schmilzt bei  $86^\circ$  unter Anhydridbildung. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Chloroform. —  $Ag_2C_{11}H_{16}O_4$ . Käsiges Niederschlag. —  $CaC_{11}H_{16}O_4 + H_2O$ . Pulver. —  $BaC_{11}H_{16}O_4$ . Weißer Niederschlag.

2. **3-Methylsäure-decen-(3)-säure-(1),  $\beta$ -Nonylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure,  $\gamma$ - $n$ -Hexyl-itaconsäure**  $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Hexylparaconsäureester und Natriumäthylat (FITTIG, HOFFKEN, A. 304, 327). Aus Hexylitaconsäure durch Erhitzen mit Wasser (F., H.). Aus Hexylcitraconsäure und Hexylmesaconsäure durch Kochen mit Natronlauge (F., H.). — Weiße Schuppen oder seideglänzende Tafeln (aus Wasser).  $F$ :  $129-130^\circ$ . Schwer löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroin (F., H.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung entsteht Hexyloxyparaconsäure, sowie Onanthol und Oxalsäure (F., SIMON, A. 331, 110). —  $Ag_2C_{11}H_{16}O_4$  (F., H., A. 304, 329). —  $CaC_{11}H_{16}O_4 + 2H_2O$ . Sehr wenig löslich in Wasser (F., H.). —  $BaC_{11}H_{16}O_4$ . Weißer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser (F., H.).

**3. 3-Methylsäure-decen-(4)-säure-(1),  $\gamma$ -Nonylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure, „n-Hexyl-aticonsäure“**  $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *Darst.* Man kocht Hexylitaconsäure ohne Unterbrechung 10 Stunden mit 20%iger Natronlauge (FITTIG, STUBER, A. 305, 2; F., SIMON, A. 331, 116). — Nadeln (aus Benzol). F: 73–73,5° (F., St.). Löslich in 616 Tln. Wasser von 17° (F., St.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung entsteht eine Säure  $C_{11}H_{16}O_4$  (s. u.) und in geringer Menge ein Dilacton  $C_{11}H_{16}O_4$  (s. u.) (F., St.). —  $Ag_2C_{11}H_{16}O_4$ . Weißer Niederschlag. Wird schnell violett (F., St.). —  $CaC_{11}H_{16}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Schwer löslich in Wasser (F., St.). —  $BaC_{11}H_{16}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Voluminöser Niederschlag (F., St.).

Säure  $C_{11}H_{16}O_4$ . B. Aus Hexylitaconsäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (FITTIG, SIMON, A. 331, 116). — Nadeln (aus Wasser). F: 126–127°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff. — Ist zweibasisch. —  $Ag_2C_{11}H_{16}O_4$ . —  $CaC_{11}H_{16}O_4 + H_2O$  (oder  $CaC_{11}H_{16}O_4$ ). Leicht löslich in Wasser.

Verbindung  $C_{11}H_{16}O_4$ . B. In geringer Menge bei der Oxydation von Hexylitaconsäure mit Kaliumpermanganat (FITTIG, SIMON, A. 331, 121). — Nadeln (aus absolutem Äther). F: 185–186° (Zers.). In viel warmem Wasser allmählich löslich zu einer neutralen Flüssigkeit, schwer löslich in Äther, Chloroform. — Indifferent gegen Sodalösung.

**4. 3-Äthylsäure-nonen-(2)-säure-(1),  $\beta$ -n-Hexyl-glutaconsäure**  $C_{11}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ .

Mononitril, 3-Äthylsäure-nonen-(2)-nitril-(1)  $C_{11}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H) : CH \cdot CN$ . B. Aus dem Ammoniumsalz des 2.6-Dioxy-4-hexyl-3.5-dicyan-pyridins durch Kochen mit 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, C. 1907 I, 459). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 175–180°.

**5. Dicarbonsäure**  $C_{11}H_{16}O_4$ . B. Durch Oxydation von Cascarillsäure  $C_{11}H_{16}O_2$  mit rauchender Salpetersäure (L'HOMES, FENDLER, C. 1900 II, 574; Ar. 238, 678). — Blättchen (aus siedendem Wasser). F: 111°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — Reduziert Kaliumpermanganatlösung. —  $Ag_2C_{11}H_{16}O_4$ .

**9. 3.4-Bis-methoäthyl-hexen-(3)-disäure**  $C_{12}H_{20}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C[CH(CH_3)_2] : C[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Ein Gemisch von Äthylestern ( $Kp_{10}$ : 156°) zweier stereoisomerer Formen der Säure entsteht bei der Einw. von Natriumäthylat auf  $\beta$ -Isopropyl- $\gamma$ -acetyl-buttersäureäthylester. Durch Verseifung erhält man ein Gemisch der Säuren, welches durch Krystallisation zerlegt wird (BARBIER, GIGNARD, C. r. 126, 252).

a) Hochschmelzende Form. Nadeln. F: 156–158° (B., G.).

b) Niedrigschmelzende Form. Nadeln. F: 117–119° (B., G.).

**10. 2.10-Dimethyl-5.7-dimethylsäure-undecen-(4),  $\alpha$ -Isoamyl- $\alpha'$ -isoamyliden-glutarsäure**  $C_{15}H_{26}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

7.8-Dibrom-2.10-dimethyl-5.7-dimethylsäure-undecen-(4), Diisoamylidenglutarsäuredibromid  $C_{15}H_{24}O_4Br_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Beim Eintragen von 2 At.-Gew. Brom in 1 At.-Gew. Diisoamylidenglutarsäure, suspendiert in Schwefelkohlenstoff (FITTIG, BRONNEBT, A. 262, 361); man läßt 3 Tage unter Umschütteln am Licht stehen und filtriert dann das ausgeschiedene Dibromid ab. — Pulver. F: 185–186° (Zers.). Leicht löslich in Äther, sehr wenig in Alkohol usw. — Liefert mit Natriumamalgam Diisoamylidenglutarsäure.

### 3. Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$ .

**1. Butindisäure, Acetylendicarbonsäure**  $C_4H_2O_4 = HO_2C : C : C : CO_2H$ . Zur Konfiguration vgl. BRUNI, R. A. L. [5] 13 I, 628. — B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf Acetylendimagnesiumbromid  $BrMg : C : C : MgBr$  (JOZITSCH, Bl. [3] 30, 210). Aus Brommaleinsäure oder rascher aus Bromfumarsäure mit überschüssigem Alkali (MICHAEL, J. pr. [2] 52, 306; LOSSEN, MENDTHAL, A. 348, 314, 315). Entsteht aus  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure oder aus Iso- $\alpha,\alpha'$ -dibrom-bernsteinsäure beim Erhitzen mit Natronlauge (oder mit

Kalkmilch oder Barytwasser) (LOSSEN, A. 272, 129, 137). Durch Einw. von Pyridin oder Chinolin auf  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure in wäbr. Lösung (DUBREUIL, C. r. 137, 1064; *Bl.* [3] 31, 914). — Vgl. ferner die Bildungsweisen des Diäthylesters.

*Darst.* Eine erkaltete Lösung von 50 g  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäure in möglichst wenig heißem Alkohol wird mit 4 Mol.-Gew. alkoholischer Kalilösung in nicht zu großen Anteilen versetzt und 1 Stunde lang auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt. Sollte sich die Flüssigkeit beim Abkühlen milchig trüben, so muß aufs neue mit etwas alkoholischer Kalilauge gekocht werden. Man wäscht das beim Abkühlen sich ausscheidende Kaliumsalz mit kaltem Alkohol, löst es lufttrocken in möglichst wenig Wasser und versetzt die filtrierte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, entsprechend 4,75 g  $H_2SO_4$ . Es scheidet sich dabei die ganze Menge der Acetylendicarbonsäure in Form des sauren Kaliumsalzes ab; man zerlegt es mit viel 40%iger Schwefelsäure und extrahiert 15–20mal mit Äther (BAEYER, B. 18, 677, 2269; vgl. BANDROWSKI, B. 10, 839).

Krystallisiert aus wasserhaltigem Äther mit 2 Mol. Wasser. Die wasserfreie Säure erhält man aus der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung der wasserhaltigen Säure auf Zusatz von Petroläther (LOSSEN, TREIBICH, A. 348, 323). Die wasserhaltigen Krystalle verwittern an der Luft und verlieren über Schwefelsäure ihr Wasser; die wasserfreie Säure krystallisiert dann aus Äther in viereckigen Tafeln. Schmilzt wasserfrei bei 178–179° (MICHAEL, J. pr. [2] 46, 214), 179–180° (JOZITSCH). In Wasser, Alkohol und Äther sehr leicht löslich (BANDROWSKI, B. 10, 840). Die wasserfreie Säure ist in Lösungsmitteln weniger löslich als die wasserhaltige Säure (BAN., B. 15, 2694). Das elektrische Leitungsvermögen kommt dem der Schwefelsäure nahe (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 381). Verhalten beim Titrieren mit Methylorange: ASTRUC, C. r. 130, 254. Acidität der sauren Salze: SMITH, Ph. Ch. 25, 193. — Wird durch Kaliumpermanganat in der Kälte zuerst zu Oxalsäure, dann zu Kohlendioxyd oxydiert (LOSSEN, A. 348, 329). Geht bei 2-tägigem Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig auf 60° in Bernsteinsäure über (ARONSTEIN, HOLLEMAN, B. 22, 1183). Die Reduktion zu Bernsteinsäure gelingt leicht mit Natriumamalgam (BANDROWSKI, B. 12, 2212). Einw. von Chlor auf Acetylendicarbonsäure: LOSSEN, BERGAU, A. 348, 341. Addiert beim Behandeln einer sehr konz. wäbr. Lösung mit Bromdämpfen glatt 1 Mol. Brom unter Bildung von Dibromfumarsäure und etwas Dibrommaleinsäure (LOSSEN, TREIBICH, C. 1901 II, 192; A. 348, 324). Je mehr Wasser bei der Einw. von Brom zugegen ist, desto mehr HBr,  $CO_2$  (und Oxalsäure) bilden sich als Nebenprodukte; außerdem können Bromoform und Bromäthylendicarbonsäure  $HO_2C \cdot CBr \cdot CH \cdot CO_2H$  entstehen (LOSS., TREIB., C. 1901 II, 191; A. 348, 329; vgl. BAN., B. 12, 2215; WISLICENUS, A. 246, 69; MICHAEL, J. pr. [2] 46, 216). Acetylendicarbonsäure gibt mit Jod in Chloroform oder Alkohol bei 100° im geschlossenen Rohr Dijodfumarsäure (PETER, A. 369, 129; vgl. BRUCK, B. 24, 4118; 26, 846). Verbindet sich äußerst leicht mit rauchender Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure zu Chlor-, Brom- oder Jod-fumarsäure (BAN., B. 15, 2695, 2697). Geht bei mehrtägigem Kochen mit Chlorjod in ätherischer Lösung in Chlorjodfumarsäure über (THIELE, PETER, B. 38, 2843). Bei gelindem Erhitzen mit Wasser entsteht unter Abspaltung von  $CO_2$  Propiolsäure (BAN., B. 12, 2215). Bei 2-stündigem Erhitzen von 1 Tl. Acetylendicarbonsäure mit 7 Tln. Wasser auf 300° entstehen Acetaldehyd und Paraldehyd (DESCREZ, A. ch. [7] 3, 219); beim 6-stündigen Erhitzen mit 15 Tln. Wasser auf 130° entstehen Propargylsäure, Acetylen, Kohlendioxyd u. a. Produkte (LOSSEN, A. 348, 312 Anm.). Beim Erhitzen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge entstehen Oxalsäure und Aconitsäure (LOVÉN, B. 22, 3055). Beim Erhitzen der Acetylendicarbonsäure mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung zum Sieden entsteht ein roter Niederschlag (Acetylenkupfer?) (BAEYER, B. 18, 2273). Beim Vermischen heißer Lösungen von acetylendicarbonsaurem Natrium und Silbernitrat entsteht Acetylen-silber (LOSS., A. 272, 140). Beim Erhitzen der Säure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf 100° im Einschlußrohr entsteht Acetoxymaleinsäureanhydrid

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C \cdot CO \\ | \\ HC \cdot CO \end{array} O \quad (\text{Syst. No. 2529}) \quad (\text{MICHAEL, BUCHER, B. 28, 2511; 29, 1792}).$$

*Salze.* Die Salze zersetzen sich beim Erwärmen mit Wasser (BANDROWSKI, B. 12, 2215; 13, 2341); beim Erhitzen für sich erglühen sie unter Abscheidung voluminöser Kohle (LOSSEN, A. 272, 131, 135). —  $Na_2C_4O_4 + 4H_2O$ . Feine Nadeln (BAN., B. 10, 841; LOSS., A. 272, 130). Addition von Chlor und Brom an das Natriumsalz: LOSS., BERGAU, A. 348, 341. —  $KHC_4O_4$ . Kleine Krystalle. Schwer löslich in Wasser (BAN., B. 10, 841; LOSS., A. 272, 133). Die wäbr. Lösung zerfällt bei gelindem Erhitzen in propargylsaures Kalium und Kohlendioxyd (BAN., B. 13, 2341). —  $CuC_4O_4 + 3H_2O$ . Blaue Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich allmählich (BAN., B. 12, 2212). — Silbersalz. Kristallinischer, sehr unbeständiger Niederschlag (BAN., B. 10, 841; 12, 2213; vgl. LOVÉN, B. 22, 3055 Anm.). Zersetzt sich in trockenem Zustand von selbst, sowie beim Erhitzen mit Wasser in Kohlendioxyd und Acetylen-silber (LOSS., A. 272, 140). —  $CaC_4O_4 + H_2O$ . Mäßig löslich in Wasser (LOSS., A. 272, 135). —  $BaC_4O_4 + H_2O$ . Schwer löslich in kaltem Wasser (LOSS.,

A. 272, 134). —  $\text{PbC}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Kleine Krystalle. In Wasser völlig unlöslich. Zersetzt sich bei 100° (BAN., B. 10, 841).

**Dimethylester**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Erwärmen des Monokaliumsalzes der Acetylendicarbonsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (BANDROWSKI, B. 15, 2694). — Aromatisch und stechend riechendes Öl. Erstarrt nicht bei 0°; siedet unter geringer Zersetzung bei 195–198° (BAN.). Kryoskopisches Verhalten: BRUNI, R. A. L. [5] 11 II, 193. — Reagiert mit Hydrazinhydrat unter Bildung von Pyrazolonicarbonsäure-

methylester  $\text{OC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 3696) (v. ROTHENBURG, B. 26, 2055). Beim

20-stündigen Erhitzen von Acetylendicarbonsäuredimethylester mit Schwefel auf 150–155° entsteht Thiophentetracarbonsäuretetramethylester (Syst. No. 2612) (MICHAEL, B. 28, 1635). Acetylendicarbonsäuredimethylester geht durch kurzes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure teilweise in Oxalessigsäuredimethylester über (BUCHNER, B. 22, 2929). Das Phenylhydrazon dieses Esters entsteht aus Acetylendicarbonsäuredimethylester und Phenylhydrazin (BU.). Verbindet sich mit Diazoessigsäuremethylester (Syst. No. 3642) zu Pyrazoltricarbonsäuretrimethylester  $\text{C}_3\text{HN}_2(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_3$  (Syst. No. 3687) (BUCHNER, B. 22, 842; vgl. B., FRITSCH, A. 273, 252).

**Diäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Man erhitzt 20 g wasserfreie Acetylendicarbonsäure mit 60 g absolutem Alkohol und 3 g konz. Schwefelsäure 3 Stunden lang auf dem Wasserbade (MICHAEL, J. pr. [2] 46, 224). Acetylendicarbonsäureester entsteht neben Äthoxyfumarsäureester (MICHAEL, BUCHER, B. 29, 1792) bei der Einw. von 1 Mol.-Gew.  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäurediäthylester in Alkohol auf 2 Mol.-Gew. alkoholisches Natriumäthylat (PUM, M. 9, 448; 14, 492). Aus  $\alpha, \alpha'$ -Dibrom-bernsteinsäureester und überschüssigem Pyridin neben Brommaleinsäureester (DUBREUIL, C. r. 139, 871). Bei 15-stündigem Erhitzen von Dibromfumarsäurediäthylester mit Zinkspänen und feuchtem Äther auf 70° (MICHAEL, J. pr. [2] 46, 230). — Darst. Man sättigt eine absolut alkoholische Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff und läßt 12 Stunden stehen (RUHEMANN, BEDDOW, Soc. 77, 1121; vgl. BAeyer, B. 18, 2271). — Penetrant riechendes Öl.  $\text{Kp}_{760}$ : 184° (BAeyer);  $\text{Kp}_{20}$ : 120–121° (MI.). — Die Lösung des Esters in Tetrachlorkohlenstoff addiert im Sonnenlicht rasch 1 Mol. Brom, wobei viel Dibromfumarsäureester und wenig Dibrommaleinsäureester entstehen (MI., J. pr. [2] 46, 226). Reagiert in alkoholischer Lösung lebhaft mit Hydrazin-

hydrat und bildet Äthylester und wenig Hydrazid der Pyrazolonicarbonsäure  $\text{OC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}$

(Syst. No. 3696) (v. ROTHENBURG, B. 26, 1720). Beim Behandeln von Acetylendicarbonsäureester mit Äthyljodid und Zink entsteht Äthylfumarsäureester (s. S. 779) (MI., B. 29, 1791). Acetylendicarbonsäurediäthylester liefert mit Alkohol beim Erwärmen Äthoxyfumarsäurediäthylester und Äthoxymaleinsäurediäthylester (Syst. No. 243), mit Natriumäthylat in der Kälte außerdem  $\alpha, \alpha'$ -Diäthoxy-bernsteinsäurediäthylester (Syst. No. 292) (MICHAEL, BUCHER, B. 29, 1792). Acetylendicarbonsäureester liefert mit Natriummaleinsäurediäthylester in Äther den Ester einer Säure  $\text{C}_8\text{H}_8(\text{CO}_2\text{H})_4$ , die aus ihren Salzen abgeschieden in Aconitsäure und Kohlendioxyd zerfällt (MICHAEL, J. pr. [2] 49, 20). Mit Natriumäthan- $\alpha, \alpha, \beta$ -tricarbonsäureester entsteht ein Ester  $\text{C}_8\text{H}_8(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_5$  (MI., J. pr. [2] 49, 21). Acetylendicarbonsäureester vereinigt sich mit Natriumphenolaten zu Aryloxyfumarsäureestern bzw. Bisaryloxy-bernsteinsäureestern, analog mit Natriumthiophenolaten (RUHEMANN, BEDDOW, Soc. 77, 1121; R., STAPLETON, Soc. 77, 1179).

**2. Pentindisäure, Propin- $\alpha, \gamma$ -dicarbonsäure, Allylen- $\alpha, \gamma$ -dicarbonsäure, Glutinsäure**  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim allmählichen Eintropfen der alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Chlor-glutaconsäure  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  in eine 50–60° warme 5%ige alkoholische Lösung von 3 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd (BURTON, v. FRECHMANN, B. 20, 148). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 145–146° unter Verlust von Kohlendioxyd. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol. —  $\text{PbC}_5\text{H}_4\text{O}_4$ .

### 3. Dicarbonsäuren $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ .

**1. Hexadien-(2,4)-disäure, Butadien- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure, Erythren- $\alpha, \beta$ -dicarbonsäure, Muconsäure**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim kurzen Kochen von  $\beta, \beta'$ -Dibrom-adipinsäure mit alkoholischem Kali (RUPE, A. 266, 23). Durch Behandlung des  $\beta, \beta'$ -Dibrom-adipinsäureesters mit alkoholischer Kalilauge (RUHEMANN, BLACKMAN, Soc. 67, 373, 376). Aus  $\beta, \beta'$ -Dibrom-adipinsäure oder deren Ester durch Behandlung mit

wäbr. Kalilauge (H. MEYER, *M.* 22, 800). In geringer Menge durch 3–4-stündiges Erwärmen von 30 g Glyoxal, 162 g Malonsäure und 180 g Pyridin (DOEBNER, *B.* 35, 1147). Tritt nach Verfüttung von Benzol an Hunde oder Kaninchen im Harn auf (JAFFÉ, *H.* 62, 58). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 289–290° (JA.), 292° (DOE.), im geschlossenen Röhrchen bei 261° (H. M.). Löst sich in 5000 Tln. kaltem Wasser (RUPE). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig (RUPE). — Wird in alkalischer Lösung von Natriumamalgam reduziert zu Hexen-(3)-disäure. Entfärbt in Sodalösung Permanganatlösung augenblicklich (RUPE). Brom erzeugt Tetrabromadipinsäure (RUPE; vgl. RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* 59, 750). Muconsäure liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 135–140° das Dilactam der  $\beta\beta'$ -Diamino-adipinsäure (KÖHL, *B.* 36, 172). —  $K_2C_6H_4O_6$ -Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (RUH., BL.). —  $Ag_2C_6H_4O_6$  (RUPE; RUH., BL.). —  $BaC_6H_4O_6$  (RUH., BL.). —  $PbC_6H_4O_6$  (RUH., BL.).

**Dimethylester**  $C_8H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man läßt auf die freie Säure erst Phosphorchlorid, dann Methylalkohol wirken (RUPE, *A.* 256, 25). Durch 3-stündiges Erhitzen des muconsauren Silbers mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (DOEBNER, *B.* 35, 1148). Aus  $\beta\beta'$ -Dibrom-adipinsäuredimethylester in methylalkoholischer Lösung durch Zufügen der berechneten Menge Soda (H. MEYER, *M.* 22, 801). — Lange Nadeln (aus heißem Alkohol). *F.*: 154° (R.), 157° (H. M.), 158° (D.).

**Diäthylester**  $C_{10}H_{14}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Lösen der Säure in konz. Schwefelsäure und Erwärmen der Lösung mit Alkohol (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 57, 374). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). *F.*: 63–64°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

**Hexadiendiamid, Muconsäurediamid**  $C_6H_8O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH : CH : CH : CH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Schütteln von  $\beta\beta'$ -Dibrom-adipinsäureester mit konz. wäbr. Ammoniak (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 57, 372). — Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich von 240° an.

**Unschmelzbare Dichlorhexadien-(2,4)-disäure,  $\alpha$ -Dichlormuconsäure**  $C_6H_4O_4Cl_2 = HO_2C \cdot C_4H_2Cl_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Schleimsäure (Syst. No. 266) und Phosphorpentachlorid entsteht beim Erwärmen Dichlormuconsäurechlorid, das man mit Wasser zerlegt (LIEB-BODART, *C. r.* 43, 391; *A.* 100, 325). Die gleiche Reaktion erfolgt beim Erhitzen von saurem zuckersaurem (Syst. No. 266) Kalium mit Phosphorpentachlorid auf 85° (BELL, *B.* 12, 1272; DE LA MOTTE, *B.* 12, 1571). Beim Behandeln der  $\beta$ -Dichlormuconsäure mit Bromwasser (RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* 59, 33). — *Darst.* Man erhitzt je 50 g Schleimsäure, mit 300 g gepulvertem Phosphorpentachlorid innig gemischt, im Ölbad langsam auf 130–140° und destilliert dann möglichst viel Phosphoroxychlorid ab; das auf 100° abgekühlte Reaktionsprodukt wird in dünnem Strahle unter Umrühren in 1 Liter Wasser von 50° gegossen; nach dem Erkalten saugt man die ausgeschiedene aus  $\alpha$ -Dichlormuconsäure bestehende Krystallmasse ab (WILLSTÄTTER, HOLLANDER, *A.* 326, 82; vgl. BODE, *A.* 132, 95); man schüttelt das wäbr. Filtrat mit Äther, verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in Wasser, filtriert von etwas  $\alpha$ -Dichlormuconsäure ab und sättigt dann mit Chlorwasserstoff, wodurch  $\beta$ -Dichlormuconsäure gefällt wird (RUHEMANN, ELLIOTT, *Soc.* 57, 931). — Nadeln mit 2  $H_2O$  (aus verdünntem Alkohol); wird bei 100° wasserfrei (DE LA M.). Löslich in 19 Tln. kochendem Wasser, äußerst wenig in kaltem; leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther (BODE; BELL; LIMPRICHT, *A.* 165, 259). Sublimiert unter Zersetzung bei 260°, ohne zu schmelzen (BELL; LIMP.). — Natriumamalgam führt die Säure in der Kälte in Hexen-(3)-disäure (BODE; LIMP.) und in der Hitze in Adipinsäure über (RUPE, *A.* 256, 16). Brom wirkt erst bei 100–140° ein und dann unter völliger Zersetzung (LIMP.). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170–200° werden Oxalsäure und Essigsäure gebildet (LIMP.). Reagiert leicht mit Thionylchlorid unter Chloridbildung (H. MEYER, *M.* 22, 799). Starke zweibasische Säure. Eisenchlorid fällt die Säure oder ihr Ammoniumsalz rötlich (BODE). —  $Ag_2C_6H_4O_4Cl_2$ . Sehr wenig löslich in Wasser (LIEB-BODART).

**Dimethylester**  $C_8H_8O_4Cl_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_4H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Perlmutterglänzende Blättchen (aus heißem Alkohol). *F.*: 156° (RUPE, *A.* 256, 8). Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Eisessig.

**Diäthylester**  $C_{10}H_{12}O_4Cl_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_4H_2Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Alkohol und dem entsprechenden Säurechlorid oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der freien Säure (WICHELHAUS, *A.* 135, 251; vgl. BODE, *A.* 132, 98). — Säulen (aus Alkohol). *F.*: 95–96° (BELL, *B.* 12, 1273), 96° (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 57, 370).

**Dichlorid**  $C_6H_4O_4Cl_2 = ClOC \cdot C_4H_2Cl_2 \cdot COCl$ . *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Schleimsäure mit 6 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid (WICHELHAUS, *A.* 135, 251; vgl. RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* 59, 31; RADULESCU, *C.* 1908 I, 1832). Durch Zersetzung der aus Schleimsäure und Phosphorpentachlorid bei 100° entstehenden Verbindung  $[ClOC \cdot CH(OH) \cdot CCl$

$(POCl_3)_2$ , (Syst. No. 322) mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid bei  $120^\circ$  (RUHEMANN, DUFTON, Soc. 59, 31). — Große Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). Zersetzt sich an feuchter Luft.

Diamid  $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Pulver. Zersetzt sich bei  $250^\circ$ . Unlöslich in Wasser und Alkohol (Wl., A. 135, 252; Ru., BLACKMAN, Soc. 57, 370).

Schmelzbare Dichlorhexadien-(2,4)-disäure,  $\beta$ -Dichlormuconsäure  $C_6H_4O_4Cl_2 = HO_2C \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Schleimsäure mit Phosphorpentachlorid; beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser bleibt die  $\beta$ -Säure gelöst;  $\alpha$ -Dichlormuconsäure (RUHEMANN, ELLIOTT, Soc. 57, 931). — Nadeln (aus Salzsäure). F:  $189^\circ$  (R., E.). Sehr leicht löslich in Äther und Wasser; aus diesem durch Salzsäure fällbar (R., E.). Wird von Zinn und Salzsäure zu Hexen-(3)-disäure reduziert (R., E.). Wandelt sich beim Stehen mit Bromwasser in die  $\alpha$ -Säure um (RUHEMANN, DUFTON, Soc. 59, 33). —  $BaC_6H_4O_4Cl_2 + H_2O$ . Verliert bei  $100^\circ$   $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser (R., E.). —  $PbC_6H_4O_4Cl_2 + H_2O$  (R., E.).

Monoäthylester  $C_6H_4O_4Cl_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei Einw. von Chlorwasserstoff auf die Lösung der freien Säure in absolutem Alkohol, neben dem Diäthylester (RUHEMANN, ELLIOTT, Soc. 57, 933). — Prismen (aus Wasser). F:  $109-110^\circ$ . Äußerst löslich in Alkohol und Äther.

Diäthylester  $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Öl von angenehmem Geruch.  $Kp_{760}$ :  $195-196^\circ$  (RUHEMANN, ELLIOTT, Soc. 57, 934).

Monoamid  $C_6H_4O_2NCl_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Monoäthylester und alkoholischem Ammoniak (RUHEMANN, ELLIOTT, Soc. 57, 934). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Zersetzt sich bei  $200^\circ$ .

Diamid  $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei  $232^\circ$  unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (RUHEMANN, ELLIOTT, Soc. 57, 935).

2. 2-Methylsäure-pentin-(4)-säure-(1),  $\gamma$ -Butin- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, Propargylmalonsäure  $C_6H_6O_4 = CH:C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Man kocht 30 g  $\beta$ -Bromallyl-malonsäurediäthylester  $CH_2:CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  mit 60 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Methylalkohol 1 Stunde lang (PERKIN, SIMONSEN, Soc. 91, 822). — Farblose Platten (aus Äther). Schmilzt bei  $139^\circ$  (unter Abspaltung von Kohlendioxyd). Leicht löslich in Alkohol, Wasser, Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform, Petroläther. Elektrolytische Dissoziationskonstante: P., S., Soc. 91, 822. — Liefert beim Schmelzen  $CO_2$  und  $\gamma$ -Butin- $\alpha$ -carbonsäure. Reduziert langsam  $KMnO_4$ . Wird durch Natriumamalgam in kochender Sodalösung nicht reduziert. Addiert nicht Brom. Gibt mit rauchender Bromwasserstoffsäure Acetonylmalonsäure (P., S., Soc. 91, 826). Gibt in Wasser mit ammoniakalischer Kupferchlorurlösung eine gelbe unlösliche Kupferverbindung. —  $Ag_2C_6H_4O_4 + AgOH$ . Explosiver weißer Niederschlag. —  $CaC_6H_4O_4 + 2H_2O$ . Fast quadratische Tafeln.

Diäthylester  $C_{10}H_{14}O_4 = CH:C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Schwefelsäure (PERKIN jun., SIMONSEN, Soc. 91, 823). — Farbloses Öl.  $Kp_{760}$ :  $129^\circ$  (Pm., Sl.).  $D_4^{20}$ : 1,0541;  $D_4^{25}$ : 1,0444;  $D_4^{30}$ : 1,0367;  $n_D^{20}$ : 1,44253;  $n_D^{25}$ : 1,45176;  $n_D^{30}$ : 1,45700 (PERKIN sen., Soc. 91, 835). Magnetische Rotation: P. sen. Wird von Natrium in Alkohol bei  $120^\circ$  zu Allylmalonsäure reduziert (Pm., Sl.).

3. 2,3-Dimethylsäure-butadien-(1,3),  $\alpha,\gamma$ -Butadien- $\beta,\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylen-bernsteinsäure  $C_6H_6O_4 = CH_2:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH_2$ . Diese noch nicht bekannte Säure wird als Stammsubstanz gewisser farbiger Derivate Fulgensäure genannt (vgl. STOBBE, B. 38, 3674).

#### 4. Dicarbonsäuren $C_7H_6O_4$ .

1. Heptadien-(2,4- oder 2,5)-disäure,  $\alpha,\gamma$ - oder  $\alpha,\delta$ -Pentadien- $\alpha,\delta$ -dicarbonsäure, Piperylendicarbonsäure  $C_7H_6O_4 = HO_2C \cdot CH:CH:CH:CH:CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $HO_2C \cdot CH:CH:CH_2 \cdot CH:CH:CO_2H$  (zur Struktur s. WILLSTÄTTER, B. 31, 1535). B. Das Natriumsalz entsteht neben Trimethylamin, Methyljodid und Methyltropinsäure bei 1-stündigem Kochen von 10 g inakt. oder d-Methyltropinsäureester-jodmethylat (Syst. No. 373), gelöst in 20 g Wasser, mit 4 g Natriumhydroxyd (W., B. 28, 3287). — Lange seideglänzende Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F:  $169^\circ$  (W., B. 28, 3288). Sehr leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, ziemlich schwer in Äther und Aceton, äußerst

schwer in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin (W., B. 28, 3288). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ :  $1,16 \times 10^{-4}$  (ROTHMUND, B. 28, 3289). — Wird durch Natrium in Alkohol nicht reduziert; durch Natriumamalgam in sodaalkalischer Lösung entsteht eine Heptendisäure  $C_7H_{10}O_4$ , in ätzalkalischer Lösung neben wenig einer zweiten Heptendisäure Pimelinsäure  $C_7H_{12}O_4$ ; Jodwasserstoffsäure liefert eine Lactonsäure  $C_7H_{10}O_4$  (W., B. 31, 1548). Entfärbt momentan Permanganatlösung (W., B. 28, 3288). Nimmt 4 Atome Brom auf (W., B. 28, 3290). —  $Cu_2C_7H_8O_4 + CuO + 18H_2O$ . Grünlich blauer, flockiger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen Sorbinsäure  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  und Kohlendioxyd.

**2. 2-Methylsäure-hexadien-(2.4)-säure-(1),  $\alpha$ - $\gamma$ -Pentadien- $\alpha$ - $\alpha$ -dicarbonsäure, Crotylidenmalonsäure**  $C_7H_8O_4 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2H)_2$ . B. Aus 35 g Crotonaldehyd, 50 g Malonsäure und 120 g Pyridin durch mehrtägiges Stehen bei Zimmertemperatur (RIEDEL, A. 361, 94). — Gelbliche krystallinische Körner (aus Benzol + Petroläther). F: ca. 75°. Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen Sorbinsäure  $CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  und Kohlendioxyd.

**Dimethylester**  $C_9H_{14}O_4 = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2CH_3)_2$ . B. Aus Crotonaldehyd und Malonsäuredimethylester in Gegenwart von Piperidin bei 70–80° (MEERWEIN, A. 358, 82). — Gelbliches Öl.  $K_{p_{15}}$ : 130–135°.  $D_{15}^{20}$ : 1,1105.  $n_D^{20}$ : 1,48849.

**Mononitril, 2-Methylsäure-hexadien-(2.4)-nitril-(1),  $\alpha$ -Cyan-sorbinsäure**  $C_7H_7O_2N = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CN$ . B. Beim Erhitzen von Crotonaldehyd mit Cyanessigsäure auf dem Wasserbad im Kohlensäurestrom (HAERDTL, M. 26, 1394). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 163° unter Zersetzung. — Addiert 2 Atome Brom. —  $Ba(C_7H_6O_2N)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Warzenförmige Krystalle.

**3. 3-Methylsäure-hexadien-(2.4)-säure-(6),  $\alpha$ - $\gamma$ -Pentadien- $\alpha$ - $\gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyliden-glutaconsäure**  $C_7H_8O_4 = HO_2C \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**Diäthylester**  $C_{11}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$ . B. Aus einem stark gekühlten Gemisch äquimolekularer Mengen Glutaconsäureester und Acetaldehyd in Gegenwart von Diäthylamin in geringer Menge (HENRICH, B. 35, 1664). — Flüssig.

**4. 2-Methyl-2-methylsäure-pentin-(4),  $\delta$ -Pentin- $\beta$ - $\beta$ -dicarbonsäure**  $C_7H_8O_4 = CH : C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Aus Methyl- $[\beta$ -brom-allyl]-malonsäurediäthylester  $CH_3 : CBr \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$  beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge (PERKIN, SIMONSEN, Soc. 91, 830). Durch Einw. von Methyljodid auf die Natriumverbindung des  $\gamma$ -Butin- $\alpha$ - $\alpha$ -dicarbonsäurediäthylesters  $CH : C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$  und darauffolgende Verseifung des Reaktionsproduktes mit alkoholischer Kalilauge (P., S., Soc. 91, 832). Man setzt  $[\beta$ -Brom-allyl]-malonsäurediäthylester in einer Natriumalkoholatlösung mit Methyljodid um und verseift den erhaltenen Ester mit alkoholischer Kalilauge (P., S., Soc. 91, 831). — Tafeln (aus Äther + Petroläther). Schmilzt bei 134° unter  $CO_2$ -Abspaltung. Leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Petroläther. — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt  $\delta$ -Pentin- $\beta$ -carbonsäure  $CH : C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  und Kohlendioxyd. Wird in sodaalkalischer Lösung durch Permanganat zu Methylbernsteinsäure oxydiert. Gibt mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung eine gelbe Kupferverbindung. —  $Ag_2C_7H_8O_4 + AgOH$ . Explosiv.

**Diäthylester**  $C_{11}H_{16}O_4 = CH : C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$ . B. Man läßt 20 g der Säure mit 100 ccm Alkohol und 10 ccm Schwefelsäure 24 Stunden stehen und erhitzt dann 2 Stunden auf dem Wasserbad (PERKIN jun., SIMONSEN, Soc. 91, 831). — Öl.  $K_{p_{15}}$ : 122–123° (P., S.).  $D_4^{20}$ : 1,04203;  $D_4^{25}$ : 1,03188;  $D_4^{30}$ : 1,02799;  $n_D^{20}$ : 1,44565;  $n_D^{25}$ : 1,45066 (PERKIN sen., Soc. 91, 836). Magnetisches Drehungsvermögen: P. sen. — Gibt beim Schütteln mit ammoniakalischer Cuprochloridlösung einen fast farblosen Niederschlag der Kupferverbindung (P., S.).

## 5. Dicarbonsäuren $C_8H_{10}O_4$ .

**1. Octadiendisäure mit ungewisser Lage der Doppelbindungen, „Homopiperylendicarbonsäure“**  $C_8H_{10}O_4$ , vielleicht  $HO_2C \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Jodmethylat des Dimethylgranatensäuredimethylesters  $C_{12}H_{18}O_4NI$  (Syst. No. 373) durch Behandlung mit siedender konz. Natronlauge  $C_{12}H_{18}O_4NI + 3NaOH = C_8H_{10}O_4Na_2 + N(CH_3)_3 + 2CH_3 \cdot OH + H_2O + NaI$  (PICCINI, G. 29 II, 110). — Nadeln (aus

Wasser). F: 228° (unscharf). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgame Korksäure. —  $Ag_2C_8H_8O_4$ . Unlöslich in siedendem Wasser.

2. *Subercolsäure*  $C_8H_{10}O_4$  s. S. 695.

6. Dicarbonsäuren  $C_9H_{12}O_4$ .

1. *4-Methyl-2-methylsäure-heptadien-(2.4)-säure-(1)*, *γ-Methyl-α-γ-hexadien-α,α-dicarbonsäure*, [*β-Methyl-γ-äthyl-allyliden*]-malonsäure  $C_9H_{12}O_4 = C_2H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

Dimethylester  $C_{11}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 40 g α-Methyl-β-äthyl-acrolein, 58 g Malonsäuredimethylester und 2 g Piperidin bei 8-tägigem Erhitzen auf dem Wasserbad (MEERWEIN, A. 358, 83). —  $Kp_{15}$ : 139–145°. — Liefert beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge Oxymesitylsäure  $C_9H_8(OH)(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .

2. *4.4-Dimethylsäure-heptadien-(1.6)*, *α,ζ-Heptadien-δ,δ-dicarbonsäure*, *Diallylmalonsäure*  $C_9H_{12}O_4 = (CH_2 : CH \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Malonsäurediäthylester mit Natriumäthylat in Alkohol und Allyljodid; man verseift mit konz. wäbr. Kalilauge (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 171); der Diäthylester entsteht auch aus Malonsäurediäthylester, Allyljodid und Zink, wobei Propylen entweicht (MATWEJEW, J. pr. [2] 39, 451). — Rhombisch bipyramidale (HAUSHOFER, Z. Kr. 11, 156; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 522) Prismen oder Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 133° (C., B.; M.), 132–133° (FITTIG, HJELT, A. 216, 61). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und heißem Benzol (C., B.; M.). Löslich in Eisessig und Chloroform, sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff (F., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $7,6 \times 10^{-3}$  (WALDEN, Ph. Ch. 8, 451). — Liefert mit Brom in Wasser oder Eisessig sofort HBr und das Dilacton einer Säure  $C_9H_{14}O_6Br_2$  (Syst. No. 2760) (F., H.). Mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht unter Umlagerung das Dilacton der Dioxydipropylmalonsäure  $C_9H_{16}O_6$  (Syst. No. 2760) (F., H.). —  $Na_2C_9H_{10}O_4$ . Krystalle (aus Alkohol) (M.). —  $Ag_2C_9H_{10}O_4$ . Krystallpulver. 100 Tle. Wasser von 21° lösen 0,258 Tle. Salz (C., B.). —  $CaC_9H_{10}O_4$  (M.).

Dimethylester  $C_{11}H_{16}O_4 = (CH_2 : CH \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von Diallylmalonsäure mit Methylalkohol und Schwefelsäure (H. MEYER, M. 27, 1091). — Schwach birnenartig riechendes Öl.  $Kp$ : 235° (korr.). — Gibt mit Ammoniak Diallylmalonsäurediamid und Diallylmalonsäure.

Diäthylester  $C_{13}H_{20}O_4 = (CH_2 : CH \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe bei Diallylmalonsäure. — Flüssig.  $Kp$ : 240° (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 171; MATWEJEW, J. pr. [2] 39, 452);  $Kp_{300}$ : 207,5–208,5° (korr.) (PERKIN, Soc. 49, 209).  $D_{20}^{20}$ : 0,996 (C., B.);  $D_{20}^{20}$ : 1,00620;  $D_{20}^{20}$ : 0,99940;  $D_{20}^{20}$ : 0,99252 (P.);  $D_{20}^{20}$ : 0,99181;  $D_{20}^{20}$ : 0,99146;  $D_{20}^{20}$ : 0,99328;  $D_{20}^{20}$ : 0,98707;  $D_{20}^{20}$ : 0,98085 (M.). Magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 45, 576; 49, 209. — Liefert mit Brom und mit Bromwasserstoff die gleichen Produkte wie die freie Säure (FITTIG, HJELT, A. 216, 63, 69).

Diamid  $C_9H_{14}O_4N_2 = (CH_2 : CH \cdot CH_2)_2C(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus Diallylmalonsäuredimethylester und wäbr. Ammoniak (H. MEYER, M. 27, 1091). — Krystalle (aus wenig Wasser). F: 201–202°.

Bis-[β-brom-allyl]-malonsäure-diäthylester  $C_{13}H_{20}O_4Br_2 = (CH_2 : CBr \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Neben [β-Brom-allyl]-malonsäurediäthylester bei der Einw. von 1.2.3-Tribrompropan auf Natriummalonester in Alkohol (PERKIN, SIMONSEN, Soc. 91, 821, 842). — Zähes Öl.  $Kp_{11}$ : ca. 191°. — Gibt beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge Dipropargyl-essigsäure  $(CH : C \cdot CH_2)_2CH \cdot CO_2H$  (P., SI., Soc. 91, 842).

3. *3.5-Dimethyl-2-methylsäure-hexadien-(2.4)-säure-(1)*, *β,δ-Dimethyl-α-γ-pentadien-α,α-dicarbonsäure*  $C_9H_{12}O_4 = (CH_3)_2C : CH \cdot C(CH_3) : C(CO_2H)_2$ .

Mononitril  $C_9H_{11}O_4N = (CH_3)_2C : CH \cdot C(CH_3) : C(CO_2H) \cdot CN$ . B. Aus Mesityloxyd und Cyansäure in Gegenwart von Piperidin-Hydrochlorid (KNOEVENAGEL, D. R. P. 162281; C. 1906 II, 726). — F: 96°.

7. Dicarbonsäuren  $C_{10}H_{14}O_4$ .

1. *2-Methyl-6-methylsäure-octadien-(2.5)-säure-(8)* (?), *ζ-Methyl-β,ε-heptadien-α,β-dicarbonsäure* (?)  $C_{10}H_{14}O_4 = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?). Zur Konstitution vgl. HILDEBRANDT, B. Ph. P. 4, 253. — V. Im Harn nach

Verfütterung von Citral a (nicht Citral b), von Geraniol oder Geraniumsäure (S. 491) (H., A. Ph. 45, 121; 46, 261). — Krystalle. F: 192–194°. Optisch inaktiv. — Beständig gegen naszierenden Wasserstoff; das Ammonsalz liefert bei der Zinkstaubdestillation ein Pyrrol-derivat. Addiert 4 At.-Gew. Brom.

**2. 2,5-Dimethyl-3,4-dimethylsäure-hexadien-(2,4),  $\beta,\epsilon$ -Dimethyl- $\beta,\delta$ -hexadien- $\gamma,\delta$ -dicarbonsäure, Diisopropyliden-bernsteinsäure, Tetramethylfulgensäure**  $C_{10}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C[C(CH_3)_2] \cdot C[C(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Lactonsäureester  $C_{12}H_{18}O_4$ , der als Nebenprodukt bei der Kondensation von Aceton mit Bernsteinsäureester entsteht, durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge (STOLLÉ, J. pr. [2] 67, 198). In geringer Menge bei der Kondensation von Bernsteinsäureester mit Aceton durch Natriumäthylat (STOBBE, LENZNER, B. 38, 3676). — Darst. Aus Teraconsäureester (S. 786) und Aceton mittels trocknen Natriumäthylats (STOBBE, L., B. 38, 3677). — Farblose Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 231° (STOLLÉ), bei 230° (STOBBE, L.). Schwer löslich in Benzol, Chloroform, Äther, leichter in Alkohol und heißem Wasser (STOBBE, L.). — Geht beim Auflösen in Acetylchlorid in das Anhydrid (Tetramethylfulgid, Syst. No. 2477) über (STOBBE, L.). —  $Ag_2C_{10}H_{14}O_4$  (STOLLÉ).

**Monoäthylester**  $C_{12}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C[C(CH_3)_2] \cdot C[C(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ . B. Durch Veresterung der Säure  $C_{10}H_{14}O_4$  (STOLLÉ, J. pr. [2] 67, 198). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). F: 49°.

**8. 2,6-Dimethyl-3,4-dimethylsäure-heptadien-(2,4),  $\beta,\zeta$ -Dimethyl- $\beta,\delta$ -heptadien- $\gamma,\delta$ -dicarbonsäure, Isopropyliden-isobutyliden-bernsteinsäure, Dimethyl-isopropyl-fulgensäure**  $C_{11}H_{16}O_4 = (GH_3)_2CH \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C(CO_2H) : C(CH_3)_2$ . B. Aus Teraconsäureester (S. 786), Isobutyraldehyd und Natriumäthylat (neben anderen Produkten) (STOBBE, LEUNER, B. 38, 3683). — Farblose Krystalle (aus Wasser). F: 226° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Essigsäure, schwerer in Wasser, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. — Geht beim Auflösen in Acetylchlorid in das Anhydrid (Dimethyl-isopropyl-fulgid, Syst. No. 2477) über.

**9. 5,9-Dimethyl-2-methylsäure-decadien-(2,8 oder 2,9)-säure-(1),  $\delta,\psi$ -Dimethyl- $\alpha,\eta$ -(oder  $\alpha,\psi$ )-nonadien- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, Citronelliden-malonsäure**  $C_{13}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$  oder  $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

**Mononitril, Citronellidencyanessigsäure**  $C_{13}H_{19}O_2N = (CH_3)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CN$  oder  $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CN$ . B. 5 g Citronellal (Bd. I, S. 745) werden mit einer Lösung von 2,75 g Cyanessigsäure, 2 g Natriumhydroxyd und 20 g Wasser unter Kühlung geschüttelt (TIEMANN, B. 32, 824). — Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 137–138°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Natriumsalz. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

## 10. Dicarbonsäuren $C_{15}H_{24}O_4$ .

**1. 2,10-Dimethyl-5,7-dimethylsäure-undecadien-(4,7),  $\beta,\alpha$ -Dimethyl- $\delta,\eta$ -undecadien- $\alpha,\eta$ -dicarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Diisoamyliden-glutarsäure**  $C_{15}H_{24}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht neben  $\alpha$ -Isoamyliden-glutarsäurediäthylester (s. S. 799) aus 1 Mol.-Gew. Glutarsäureester, 2 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd und 2 At.-Gew. Natrium; er wird durch Natronlauge verseift (FRITZ, BRONNERT, A. 292, 348, 357). — Nadeln (aus 70%igem Alkohol); glasglänzende, monoklin prismatische (F., B.; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 529) Tafeln (aus Aceton). F: 220°. Zersetzt sich gegen 240°. Löslich in siedendem Eisessig; fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Äther, in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform. — Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen; liefert mit Bromwasserstoff in Eisessig ein Dihydrobromid  $C_{15}H_{26}O_4Br_2$ . Mit Brom in Schwefelkohlenstoff entstehen ein Dibromid  $C_{15}H_{24}O_4Br_2$  und ein Tetrabromid  $C_{15}H_{22}O_4Br_4$ . —  $Ag_2C_{15}H_{24}O_4$ . Unlöslich in kaltem Wasser. Lichtbeständig. —  $CaC_{15}H_{22}O_4$ . Krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. —  $BaC_{15}H_{22}O_4$ . Krystallinischer Niederschlag.

**2. Dicarbonsäure  $C_{15}H_{24}O_4$  aus Lemongrasöl.** Über eine aus Lemongrasöl und Malonsäure entstehende Säure  $C_{15}H_{24}O_4$  s. bei Lemongrasöl, Syst. No. 4728.

4. Dicarbonsäure  $C_nH_{2n-8}O_4$ .

**5.9-Dimethyl-2-methylsäure-decatrien-(2.4.8)-säure-(1),  $\delta,\delta$ -Dimethyl- $\alpha,\gamma,\eta$ -nonatrien- $\alpha,\alpha$ -dicarbonsäure, Citrylidenmalonsäure**  $C_{13}H_{18}O_4 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:C(CO_2H)_2$ . (Möglicherweise Gemisch von Diastereoisomeren; vgl. die Angaben über Zusammensetzung des Citrals, Bd. I, S. 755.) — *B.* Citral, Pyridin und Malonsäure werden in äquimolekularen Mengen 6 Stunden lang im Autoklaven auf  $110^\circ$  erhitzt; daneben entsteht Citrylidenessigsäure (VERLEY, *Bl.* [3] 21, 415). Aus Citral und Malonsäure durch Stehen der Lösung in Essigester oder Benzol mit wenig Piperidin oder Äthylamin (KNOEVENAGEL, D. R. P. 156560; C. 1905 I, 56). — Krystalle (aus angesäuertem Wasser). F:  $191^\circ$  (V.),  $186^\circ$  (K.). Unlöslich in Äther und Petroläther, ziemlich löslich in warmem Wasser und Alkohol. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Kohlendioxyd abgespalten unter Bildung von Citrylidenessigsäure (S. 499). Sehr beständig gegen Schwefelsäure und Kalilauge.

**Dimethylester**  $C_{15}H_{22}O_4 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Citral und Malonsäuredimethylester in Gegenwart von Piperidin unter Eiskühlung (MEERWEIN, A. 358, 79). — Dickes Öl.  $Kp_{20}$ :  $190-195^\circ$ .  $D^{16}_4$ : 1,043.  $n^{16}_D$ : 1,5126. — Liefert

beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge die Säure  $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 - \text{Cyclohexenring} - CO_2H$   
 oder  $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 - \text{Cyclohexenring} - CO_2H$ .

**Diäthylester**  $C_{17}H_{26}O_4 = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Malonsäureester und 1 Mol.-Gew. Citral bei Gegenwart von Äthylamin (KNOEVENAGEL, D. R. P. 94132, C. 1898 I, 228). —  $Kp$ :  $203^\circ$  bei 15 mm (KNOEV.). — Überführung in Oxydihydrocitrylidenmalonester (Syst. No. 244): KNOLL & Co., D. R. P. 165726; C. 1906 I, 299.

**Mononitril, Citrylidenecyanessigsäure**  $C_{13}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):CH \cdot CH:C(CN) \cdot CO_2H$ . (Wahrscheinlich Gemisch von Diastereoisomeren; vgl. die Angaben über Citral, Bd. I, S. 755.) — *B.* 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäure wird in 3 Tln. Wasser und 2 Mol.-Gew. Natronlauge (30%ig) gelöst und die Lösung mit Citral (oder citralhaltigen Ölen) geschüttelt (STREBEL, TIEMANN, B. 31, 3329). Aus Citral und Cyanessigsäure durch Stehenlassen mit Piperidin (KNOEVENAGEL, D. R. P. 156560; C. 1905 I, 56). 5 g Citral und 3,7 g Cyanessigsäureäthylester werden in absolutem Alkohol mit Natriumäthylat kondensiert; das Produkt wird mit alkoholischer Kalilauge verseift (HINRICHSSEN, LOHSE, A. 336, 342). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F:  $150^\circ$  (H., L.),  $122^\circ$  (St., F.; K.).

Durch Kondensation von einheitlichem Citral b mit alkalischer Cyanessigsäure-Lösung stellten TIEMANN und KERSCHBAUM (B. 33, 882) eine Citryliden-cyanessigsäure dar, die gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $94-95^\circ$  bildete.

5. Dicarbonsäuren  $C_nH_{2n-10}O_4$ .

**1. Hexadiindisäure, Butadiindicarbonsäure, Diacetylendicarbonsäure**  $C_6H_4O_4 = HO_2C \cdot C \equiv C \cdot C \equiv C \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation der Kupferverbindung des Propargylsäureäthylesters mit alkalischer Ferricyankaliumlösung (BAEYER, B. 18, 676). Durch Oxydation der Kupferverbindung des propargylsauren Natriums mit Ferricyankalium (B., B. 18, 2270). — *Darst.* Man erwärmt die Lösung von 2 g Propargylsäure in 100 g Wasser und 10 g Natriumhydroxyd auf  $55^\circ$  und gibt 10% mehr als die theoretische Menge frisch gefällten Kupferoxydulhydrates (durch Eingießen von salzsaurem Kupferchlorür in verdünnte Natronlauge bereitet) hinzu. Man schüttelt gut um, läßt erkalten und gießt so lange eine konz. Lösung von Ferricyankalium hinzu, bis eine abfiltrierte Probe durch eine alkalische Lösung von Phenolisatin violett gefärbt wird. Dann gießt man sofort in überschüssige 20%ige Schwefelsäure, filtriert vom Ferrocyanokupfer ab und schüttelt 20 mal mit reinem Äther aus; die ätherische Lösung wird durch Calciumchlorid entwässert und dann im Dunkeln mit konz. alkoholischem Ammoniak gefällt. Das mit Äther gewaschene Ammoniumsalz wird im Dunkeln auf Fließpapier getrocknet, dann mit 20%iger Schwefelsäure übergossen und mit Petroläther ( $Kp$ :  $60^\circ$ ) überschichtet, worauf man unter Umschütteln Äther bis zur Lösung der Diacetylendicarbonsäure zufügt. Man trocknet die ätherische Lösung über Calciumchlorid und verdunstet sie, erst im Wasserbade und dann an der Luft. Die ausge-

schiedenen Krystalle werden mit Petroläther gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet (B., B. 18, 678, 2270). — Rautenförmige Tafeln mit 1 Mol. Krystallwasser (aus Äther + Petroläther). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in Petroläther und Benzol. — Wandelt sich am Lichte in eine purpurrote Masse um. Färbt sich bei 100° braun und explodiert mit heftigem Knall bei etwa 177° unter Abscheidung voluminöser Kohle. Wird durch Natriumamalgam erst in Hexen-(3)-disäure und dann in Adipinsäure übergeführt; gleichzeitig entsteht Propionsäure. Bei der Reduktion einer alkoholischen Lösung von Diacetylendicarbonsäure mit Zinkstaub und Salzsäure wird fast nur Adipinsäure gebildet. Beim Erwärmen der wäßr. Lösung eines sauren Salzes der Diacetylendicarbonsäure entweicht Kohlendioxyd, und es entsteht Diacetylenmonocarbonsäure  $C_8H_8O_3$  (?). Diacetylendicarbonsäure liefert mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung bei 30° die Kupferverbindung des Butadiins (?). Die wäßrige Lösung der Diacetylendicarbonsäure gibt Niederschläge mit Silber-, Mercur- und Bleisalzen.

Diäthylester  $C_{10}H_{18}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot C \cdot C \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Diacetylendicarbonsäure und Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (BAEYER, B. 18, 2270). — Öl von angenehmem Geruch. — Sehr leicht verseifbar. Bei der Behandlung der alkoholischen Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht Äthyl-propargyl-äther.

**2. Octadiin-(2.6)-disäure,  $\alpha,\epsilon$ -Hexadiin- $\alpha,\epsilon$ -dicarbonsäure, Dipropargyl-dicarbonsäure**  $C_8H_6O_4 = HO_2C \cdot C \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot C \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Kohlendioxyd auf die Dimagnesiumverbindung des Dipropargyls (LESPIEAU, VAVON, C. r. 148, 1332). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 190° (Zers.). Löslich in Äther, Alkohol, Aceton, fast unlöslich in Benzol. — Wird in alkoholisch-ätherischer Lösung durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz zu Korksäure reduziert.

## 6. Dicarbonsäuren $C_n H_{2n-18} O_4$ .

**Decatetrindisäure, Octatetrin-dicarbonsäure, Tetraacetylendicarbonsäure**  $C_{10}H_2O_4 = HO_2C \cdot C \cdot C \cdot C \cdot C \cdot C \cdot C \cdot C \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt die wäßr. Lösung des sauren Natriumsalzes der Diacetylendicarbonsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung, führt das Produkt durch Erwärmen mit suspendiertem Cuprohydroxyd in die Kupferverbindung über und oxydiert diese mit Ferricyankalium (BAEYER, B. 18, 2271). — Nadeln. Löslich in Äther. Äußerst explosiv. Wird am Licht in wenigen Minuten schwarz. — Bei der fortgesetzten Reduktion mit Zink und Säure und mit Natriumamalgam scheint Sebacin-säure zu entstehen.

## C. Tricarbonsäuren.

### 1. Tricarbonsäuren $C_n H_{2n-4} O_6$ .

**1. Methylsäure-propandisäure, Methantricarbonsäure, Methenyltricarbonsäure**  $C_4H_4O_6 = CH(CO_2H)_3$ .

Triäthylester  $C_{10}H_{16}O_6 = CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ . B. Man erwärmt Natriummalonsäure-diäthylester mit einem Gemisch von Benzol und Chlorameisensäureäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, A. 214, 32). Entsteht auch bei der Destillation des aus Natriummalonester und Äthoxalylchlorid gebildeten Produkts durch Abspaltung von CO aus dem als Hauptprodukt gebildeten Oxalmalonester (BOUVEAULT, Bl. [3] 19, 79). — Lange Nadeln oder Prismen. F: 29° (C., G.), 28—29° (MICHAEL, J. pr. [2] 37, 476). Kp: 253° (C., G.); Kp<sub>17</sub>: 137—138° (M.); Kp<sub>17</sub>: 149—150° (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 9, 221); Kp<sub>140</sub>: 200° (C., B. 14, 618). D<sub>4</sub>: 1,100 (C., G.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (C., G.). — Löslich in verdünnten Alkalien und in Sodalösung (M.); wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt (M.). Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes entsteht Äthanhexacarbonsäureester (MULLIKEN, Am. 15, 527). Oxydation: WEERMS, Am. 16, 572. Wird leicht zu Brommethantricarbonsäureester bromiert (WHEELER, JOHNSON, Am. Soc. 24, 687).

Nimmt auch Chlor leicht auf (C.; C., G.). Bei der Einw. höchst konz. Salpetersäure entsteht Nitromethantricarbonsäureester (FR., K.). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd unter stark vermindertem Druck neben Äthylen, Kohlendioxyd und Wasser Kohlenoxyd (DIELS, MEYERHEIM, B. 40, 355). Bei längerer Einw. starker Alkalien entsteht Malonsäure (C., G.). Mit o-Nitro-benzylchlorid entsteht Bis-[o-nitro-benzyl]-malonsäureester (REISSERT, B. 29, 638).

**Dimethylester-nitril, Cyanmalonsäuredimethylester**  $C_6H_8O_4N = NC \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Natriummalonsäuredimethylester und Chlorcyan in absolutem Methylalkohol unter Kühlung (HALLER, A. ch. [6] 16, 430). — Flüssig. —  $NaC_6H_8O_4N$ . Lange seideglänzende Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt. —  $Ba(C_6H_8O_4N)_2 + 3H_2O$ . Prismen oder Tafeln (aus Alkohol).

**Diäthylester-nitril, Cyanmalonsäurediäthylester**  $C_8H_{10}O_4N = NC \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Behandeln einer absolut-alkoholischen Lösung von Natriummalonsäurediäthylester mit Chlorcyan unter Kühlung (HALLER, C. r. 95, 143; A. ch. [6] 16, 419). Entsteht auch aus 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäureäthylester, gelöst in dem gleichen Volumen absoluten Alkohol, 1 Mol.-Gew. alkoholischen Natriumäthylat und  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (HALLER, C. r. 105, 169; A. ch. [6] 16, 428; vgl. HENBY, C. r. 104, 1620). — Krystalle (HENBY). Flüssigkeit von stechendem Geruch (HA., C. r. 95, 144; 105, 170; A. ch. [6] 16, 421). Kp: 120–130° bei 25 mm (HA., C. r. 95, 143; A. ch. [6] 16, 421). Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und in Alkalien (HA., C. r. 95, 144; A. ch. [6] 16, 421).  $D_4^{20}$ : 1,0931;  $n_D^{20}$ : 1,4263;  $n_D^{25}$ : 1,4240;  $n_D^{27}$ : 1,4362 (HALLER, MULLER, C. r. 138, 445; A. ch. [8] 14, 137). Refraktion und Dispersion in absolut-alkoholischer Lösung: HALLER, MULLER, C. r. 139, 1182; A. ch. [8] 14, 140. Neutralisationswärme: HALLER, GÜNTZ, C. r. 108, 1474. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,6 \times 10^{-2}$  (GUINCHANT, C. r. 120, 1222). — Reagiert sauer; zersetzt Carbonate (HA., C. r. 95, 144; A. ch. [6] 16, 421). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Malonsäure (HALLER; vgl. BARTHE, A. ch. [6] 27, 247). Bei der Elektrolyse der wäbr. Lösung des Natriumsalzes entsteht die Verbindung  $(C_2H_5 \cdot O \cdot C)_2C(CN) \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (ULFANTI, RODANO, R. A. L. [5] 14 I, 111; G. 35 II, 366). Durch Umsetzung der Silberverbindung des Cyanmalonsäureesters mit Alkylhalogeniden entstehen die Alkyl-cyanmalonester  $R \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (HALLER, BLANC, C. r. 132, 381). Mit Ferrisalzen entsteht eine blutrote Färbung, die durch Äther aufgenommen wird (HA., C. r. 105, 170; A. ch. [6] 16, 421). —  $NH_4C_8H_{10}O_4N$ . Feine Prismen (aus Alkohol) (HA., A. ch. [6] 16, 422). —  $NaC_8H_{10}O_4N$ . Seideglänzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (HA., C. r. 95, 144; A. ch. [6] 16, 423). Refraktion in wäbr. und in absolut-alkoholischer Lösung: HALLER, MULLER, C. r. 139, 1181, 1183; A. ch. [8] 15, 290, 291. —  $Ca(C_8H_{10}O_4N)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Prismen. In Alkohol leichter löslich als in Wasser (HA., C. r. 95, 144; A. ch. [6] 16, 423). —  $Ba(C_8H_{10}O_4N)_2 + 4H_2O$ . Lange prismatische Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (HA., A. ch. [6] 16, 424). —  $Pb(C_8H_{10}O_4N)_2 + H_2O$ . Nadeln. F: 87–88°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser (HA., C. r. 95, 144; A. ch. [6] 16, 425). —  $Fe(C_8H_{10}O_4N)_3$ . Feine schwarze Nadeln, im durchfallenden Lichte rot. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (HA., A. ch. [6] 16, 426).

**Methylester-dinitril, Dicyanessigsäuremethylester**  $C_4H_4O_2N_2 = (NC)_2CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Behandeln von Natriumcyanessigsäuremethylester in Alkohol mit Chlorcyan (HALLER, C. r. 111, 55). Das Natriumsalz entsteht beim Eingießen von 7,1 g Chlorameisensäuremethylester in ein auf  $-15^\circ$  abgekühltes Gemisch aus 5 g Malonsäurenitril, gelöst in wenig Methylalkohol, und der Lösung von 1,75 g Natrium in 175 ccm Methylalkohol (HESSE, Am. 18, 740). —  $NaC_4H_4O_2N_2$ . Nadeln oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Löslich in Alkohol; unlöslich in Essigester (HESSE). Sehr beständig gegen konz. Alkalien (HESSE). Gibt mit Kupfer- und Silbersalzen Fällungen (HALLER; HESSE).

**Äthylester-dinitril, Dicyanessigsäureäthylester**  $C_6H_8O_2N_2 = (NC)_2CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natriumcyanessigester und Chlorcyan in Alkohol (HALLER, C. r. 111, 54). Das Natriumsalz entsteht durch Eintragen von 8,5 g Chlorameisensäureäthylester in ein auf  $-15^\circ$  abgekühltes Gemisch aus 5 g Malonitril, gelöst in wenig absolutem Alkohol, und der Lösung von 1,75 g Natrium in 175 ccm absolutem Alkohol (HESSE, Am. 18, 738). — Gelatinös. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in heißem Alkohol (HALLER). — Zersetzt sich bei der Destillation unter vermindertem Druck (HALLER). Hat stark saure Eigenschaften (HALLER). —  $NaC_6H_8O_2N_2$ . Feine Nadelchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther, Chloroform (HALLER; HESSE). Löslich in 8 Tln. Äthylacetat (HESSE). Krystallisiert unzersetzt aus heißer Salzsäure (HESSE). Sehr beständig gegen konz. Laugen (HESSE). —  $Cu(C_6H_8O_2N_2)_2 + 3H_2O$ . Gelbrot. Unlöslich in Wasser (HALLER). —  $AgC_6H_8O_2N_2$ . Mikroskopische Prismen. Unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol (HALLER).

**Dicyanessigsäure-iminomethyläther**  $C_3H_3ON_3 = (NC)_2CH \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **32**, 647. — *B.* Beim Kochen der ätherischen Lösung des Cyanoforms (s. u.) mit Methylalkohol (SCHMIDTMANN, *B.* **29**, 1174). — Platte Täfelchen. *F.*: 214–215° (Zers.) (SCH.). Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Wasser und Äther (SCH.).

**Dicyanessigsäure-iminoäthyläther**  $C_4H_3ON_3 = (NC)_2CH \cdot C(:NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **32**, 647. — *B.* Beim Kochen der ätherischen Lösung des Cyanoforms (s. u.) mit Äthylalkohol (SCHMIDTMANN, *B.* **29**, 1173). — Täfelchen (aus Wasser). Sublimiert langsam bei 150° (SCH.). Schmilzt bei 219–220° (unter Gasentwicklung) (SCH.). Löst sich in Phenol (SCH.). Reagiert in wäbr. Lösung neutral; löst sich in kalter Natronlauge unter Salzbildung (H., O.). — Beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge entsteht die Natriumverbindung  $NaC_4N_3$  des Cyanoforms (SCH.).

**Methantricarbonsäuretrinitril, Tricyanmethan, Cyanomethan**  $C_4HN_3 = CH(CN)_3$  bezw.  $C(CN)_3 : C : NH$ . Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **32**, 641. — *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Einleiten von Chlorcyan oder besser von Bromcyan (H., O., *B.* **32**, 643) unter Kühlung in die mit 0,66 g Natrium, gelöst in 30 ccm absolutem Alkohol, versetzte Lösung von 1 g Malonitril in 2 ccm absolutem Alkohol; man versetzt die wäbr. Lösung des Natriumsalzes mit Schwefelsäure (SCHMIDTMANN, *B.* **29**, 1172). — Die wäbr. Lösung ist sehr beständig, reagiert stark sauer, neutralisiert bei Anwendung von Phenolphthalein scharf 1 Äquivalent Alkali und besitzt sehr starkes Leitungsvermögen (H., O., *B.* **32**, 645). Beim Kochen der ätherischen Lösung mit Alkohol entsteht Dicyanessigsäure-iminoäthyläther (SCH.; H., O.). —  $NH_4C_4N_3 = (NC)_3C : C : N \cdot NH_4$ . *B.* Durch Sättigen der ätherischen Cyanoform-Lösung mit Ammoniak (H., O.). Krystalle. *F.*: 183° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. Gibt mit Ammoniakgas eine flüssige Verbindung (H., O.). —  $NaC_4N_3$ . Nadelchen (aus absolutem Alkohol); unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, leicht löslich in siedendem absolutem Alkohol und in Wasser. Wird durch Ferrichlorid rötlichbraun gefärbt (SCH.). —  $AgC_4N_3$ . Käsiges Niederschlag, unlöslich in Schwefel- und Salpetersäure (SCH.). Gibt mit Methyljodid und Äther im Einschlußrohr bei 75° Tricyanäthan (H., O.). Mit Benzyljodid bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur Benzylcyanoform (H., O.).

**Brommethantricarbonsäuretriäthylester, Triscarbäthoxymethylbromid!**  $C_{10}H_{18}O_6Br = BrC(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ . *B.* Durch Bromieren von Methantricarbonsäuretriäthylester auf dem Wasserbade (WHEELER, JOHNSON, *Am. Soc.* **24**, 687). — Farbloses Öl. *Kp.*<sub>16</sub>: 162–163°.

**Nitromethantricarbonsäuretriäthylester**  $C_{10}H_{18}O_6N = O_2N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ . *B.* Beim Auflösen von Methantricarbonsäuretriäthylester in höchst konz. Salpetersäure (FRANCKMONT, KLOBBE, *R.* **9**, 220). — Flüssig. — 1 Mol.-Gew. liefert beim Kochen mit Barytwasser 3 Mol.-Gew. Bariumcarbonat.

**Verbindung**  $C_{11}H_{10}O_4N_2Br_2S_3 = (C_2H_5 \cdot O_2C)(NC)CBr \cdot CS \cdot S \cdot CS \cdot CBr(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)(?)$ . Über eine Verbindung, welcher vielleicht diese Formel zukommt, vgl. bei  $\alpha\alpha'$ -Dithio- $\beta\beta'$ -dicyan-tetrahydrothiophen- $\beta\beta'$ -dicarbonsäure-diäthylester, Syst. No. 2622.

## 2. Tricarbonsäuren $C_5H_6O_6$ .

1. **Methylsäure-butandisäure, Äthan- $\alpha\alpha\beta$ -tricarbonsäure, Carboxybernsteinsäure**  $C_5H_6O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Acetylentetracarbonsäureester mit Kalilauge oder Salzsäure (CONRAD, BISCHOFF, *A.* **214**, 71). Der Triäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Chlor- oder Brom-essigsäureäthylester in Alkohol (BISCHOFF, *A.* **214**, 38; vgl. C., FULL, *B.* **12**, 752; KAY, PERKIN, *Soc.* **89**, 1643); ferner beim Stehen einer mit Salzsäure gesättigten Lösung von Cyanbernsteinsäurediäthylester in absolutem Alkohol (HALLER, BARTHE, *A. ch.* [6] **18**, 284; *Bl.* [3] **1**, 300; BARTHE, *A. ch.* [6] **27**, 244; vgl. ORLOWSKY, *Zh.* **9**, 278; *B.* **9**, 1604), sowie beim vorsichtigen Erhitzen von Oxalbernsteinsäuretriäthylester auf 170° (WISLICIENUS, NASSAUER, *B.* **27**, 797; *A.* **285**, 2). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 159° (C., F.), dabei in Kohlendioxyd und Bernsteinsäure zerfallend (Bl.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (O.; Bl.), wenig löslich in kochendem Benzol (Bl.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,2 \times 10^{-3}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 571). —  $Na_3C_5H_3O_6$ . Hygroskopisch (Wl., N.). —  $Ag_3C_5H_3O_6$  (O.; Br.). —  $Ca_3(C_5H_3O_6)_2$ . Glasige Masse. In heißem Wasser schwerer als in kaltem löslich (Bl.). —  $Ba_3(C_5H_3O_6)_2 + H_2O$  (Wl., N.). —  $Zn_3(C_5H_3O_6)_2$ . Durchsichtige Krystalle. In heißem Wasser schwerer als in kaltem löslich (Bl.).

**Trimethylester**  $C_8H_{13}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus Natriummalon-säuredimethylester und Chloressigsäuremethylester in Methylalkohol, neben Propan- $\alpha\beta\gamma$ -tetracarbonsäureester (BISCHOFF, *B.* 29, 967). — Dicke sechseitige Prismen (aus Äther). *F.*: 34,5°. — Die Natriumverbindung liefert mit Brommalonsäuredimethylester und Methylalkohol beim Erwärmen Propan- $\alpha\alpha\beta\beta\gamma$ -pentacarbonsäurepentamethylester (*Bl.*, *B.* 29, 1742).

**Triäthylester**  $C_{11}H_{21}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Bildungsweisen siehe oben bei der Säure. Über den Mechanismus der Bildung aus Natriummalonester und Chloressigsäureester vgl. MICHAEL, *B.* 38, 3223; vgl. dagegen PAAL, *B.* 39, 1486. — *Darst.* Zur Lösung von 6,9 g Natrium in absolutem Alkohol werden erst 48 g Malonsäureester und dann 37 g Chloressigsäureäthylester hinzugefügt; nach Beendigung der Reaktion wird der Alkohol abgedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt, der abgeschiedene Ester getrocknet und fraktioniert (BISCHOFF, *A.* 214, 38). — Flüssig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (*Bl.*, *A.* 214, 39). *Kp.*: 278,3° (korr.) (*Bl.*, v. KÜHLBERG, *B.* 23, 634); *Kp.*<sub>760</sub>: 267° (korr.); *Kp.*<sub>15</sub>: 156–158° (HALLER, BARTHE, *A. ch.* [6] 18, 284). Erleidet bei der Destillation unter normalem Druck geringe Zersetzung (*Bl.*). *D<sub>4</sub>*: 1,089 (*Bl.*); *D<sub>20</sub>*: 1,0952 (*Bl.*, v. K.). *n<sub>D</sub><sup>20</sup>*: 1,4315 (*Bl.*, v. K.). Dispersion: *Bl.*, v. K. — Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DEUDE, *Ph. Ch.* 23, 311. Beim Chlorieren entsteht  $\alpha$ -Chlor-äthan- $\alpha\alpha\beta$ -tricarbonsäureester (*Bl.*, *B.* 13, 2162; *A.* 214, 44). Gibt mit Natriumäthylat eine Natriumverbindung (*Bl.*, *B.* 13, 2163). Diese reagiert mit Alkylhaloiden unter Bildung von  $\alpha$ -Alkyl-äthan- $\alpha\alpha\beta$ -tricarbonsäureestern; Einw. von Methyljodid und von Methylchlorid: *Bl.*, *B.* 21, 2113; *Bl.*, v. KÜHLBERG, *B.* 23, 635, 636; Einw. von Äthyljodid: *Bl.*, v. K.; Einw. von Propyljodid und von Isopropyljodid: *Bl.*, WALTZ, *A.* 214, 58. Durch Einw. von Jod auf die Natriumverbindung oder aus dieser und Chloräthantricarbonsäuretriäthylester entsteht Butan- $\alpha\beta\gamma\gamma\delta$ -hexacarbonsäurehexaäthylester (*Bl.*, *B.* 16, 1046; *Bl.*, RACH, *B.* 17, 2786). Die Natriumverbindung gibt mit Monochloressigsäureäthylester Propan- $\alpha\beta\beta\gamma$ -tetracarbonsäuretetraäthylester (*Bl.*, *B.* 13, 2163; *A.* 214, 61); mit Brommalonsäurediäthylester Propan- $\alpha\alpha\beta\beta\gamma$ -pentacarbonsäurepentaäthylester (*Bl.*, *B.* 29, 1744).

**Triamid**  $C_8H_8O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Buten- $\alpha\alpha\gamma\gamma\delta$ -pentacarbonsäurepentaäthylester oder Äthan- $\alpha\alpha\beta$ -tricarbonsäuretriäthylester durch konz. wäßr. Ammoniak (GUTHZEIT, JAHN, *J. pr.* [2] 66, 11, 12). — Weißes mikrokristallinisches Pulver (aus Alkohol). *F.*: 225° (Zers.). In Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich.

**Dimethylester-nitril, Cyanbernsteinsäuredimethylester**  $C_7H_9O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Die methylalkoholische Lösung der Natriumverbindung des Cyanessigsäuremethylesters wird mit Chloressigsäure-äthyl- oder -methyl-ester 5–6 Stunden lang gekocht; nebenher entsteht Cyantricarballysäuretrimethylester (BARTHE, *C. r.* 111, 342; *A. ch.* [6] 27, 263, 273). — Flüssig. *Kp.*<sub>45</sub>: 196–204° (korr.). *D<sub>18</sub>*: 1,2136. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Alkalien. — Gibt mit Natriumäthylat eine Natriumverbindung, die mit Alkyljodid beim Erwärmen unter Bildung von Alkylcyanbernsteinsäuredimethylestern reagiert (*B.*, *A. ch.* [6] 27, 269).

**Diäthylester-nitril, Cyanbernsteinsäurediäthylester**  $C_9H_{13}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Brom- oder Chlor-essigsäure-äthylester mit überschüssigem Cyankalium in Alkohol, neben wenig Cyanessigsäureester (ZELINSKY, BITSCHICHIN, *B.* 21, 3400; vgl. *Jk.* 21, 158; *C.* 1890 II, 45). Die alkoholische Lösung des Natrium-cyanessigsäureäthylesters wird mit Chloressigsäure-methyl- oder -äthyl-ester 2 Stunden gekocht; nebenbei entsteht Cyantricarballysäuretriäthylester (HALLER, BARTHE, *C. r.* 106, 1413; *A. ch.* [6] 18, 283; *Bl.* [3] 1, 299; vgl. *Ba.*, *A. ch.* [6] 27, 274). — Dickflüssiges Öl. *Kp.*: 260–262°; *Kp.*<sub>14</sub>: 157–160° (*H.*, *Ba.*, *A. ch.* [6] 18, 284); *Kp.*: 280° bis 290°. *D<sub>4</sub>*: 1,1135 (*Z.*, *Bl.*, *Jk.* 21, 160; *C.* 1890 II, 45). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Alkalien (*H.*, *Ba.*). — Mit Natriumäthylat entsteht eine Natriumverbindung (*H.*, *Ba.*). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Bernsteinsäure (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 248). Die gleiche Spaltung wird durch Salzsäure bewirkt (*Z.*, *Bl.*, *B.* 21, 3399). Bleibt die mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung des Esters in absolutem Alkohol stehen, so bildet sich Äthantricarbonsäuretriäthylester (*H.*, *Ba.*, *A. ch.* [6] 18, 284). Die Natriumverbindung gibt beim Erhitzen mit Methyljodid und Äthylalkohol Methylcyanbernsteinsäurediäthylester; bei Anwendung von Methylalkohol entsteht der entsprechende Dimethylester (*Ba.*, *A. ch.* [6] 27, 253, 254). Entsprechend reagieren Äthyl-, Propyl-, Allyl- und Benzylhaloide (*Ba.*). Beim Erwärmen der Natriumverbindung mit  $\alpha$ -Brom-propionsäureester entsteht Methylcyantricarballysäureester  $C_8H_9 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (*Ba.*).

**Äthylester-dinitril,  $\alpha\beta$ -Dicyan-propionsäure-äthylester**  $C_7H_9O_3N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Entsteht neben  $\alpha$ -Cyan-propionsäureester (s. 830) beim Kochen von unreinem (?)  $\alpha$ -Brom-propionsäureester mit Kaliumcyanid und absolutem Alkohol (BONNÉ, PERKIN, *Soc.* 67, 422). Aus Natriumcyanessigsäure in Alkohol und Formaldehydcyanhydrin

unter Kühlung (HIGSON, THORPE, *Soc.* 89, 1460). — Nadeln (aus Ligroin). F: 118° (B., P.).  $Kp_{20}$ : 162–163° (H., TH.). Löslich in Benzol (B., P.). — Liefert bei der Verseifung mit konz. Salzsäure Bernsteinsäure (B., P.; H., TH.).

Trinitril, Vinyltricyanid  $C_3H_3N_3 = NC \cdot CH_2 \cdot CH(CN)_2$ . Über eine Verbindung, welche vielleicht diese Konstitution besitzt, vgl. bei 1.1.2-Tribrom-äthan, Bd. I, S. 93.

$\alpha$ -Chlor-äthan- $\alpha, \alpha, \beta$ -tricarbonsäuretriäthylester  $C_{11}H_{21}O_6Cl = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlor in Äthan- $\alpha, \alpha, \beta$ -tricarbonsäuretriäthylester (BISCHOFF, *B.* 13, 2162; *A.* 214, 44). — Öl. Siedet bei normalem Druck unter Zersetzung bei 290°, bei 160 mm Druck zwischen 205° und 215° (Br.). — Zerfällt durch 12-stündiges Kochen mit Salzsäure fast quantitativ in Kohlendioxyd, Alkohol und Fumarsäure (Br.). Beim Verseifen mit wäBr. Kalilauge entsteht inaktive Äpfelsäure, mit alkoholischer Kalilauge Äthoxy-äthantricarbonsäure  $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5O_6$  (Br.). Liefert mit Malonester, Natrium und Alkohol in der Kälte Propan- $\alpha, \alpha, \beta, \gamma$ -pentacarbonsäurepentaäthylester (Br., EMMERT, *B.* 15, 1108). Mit Natriumäthantricarbonsäuretriäthylester entsteht Butan- $\alpha, \beta, \beta, \gamma, \delta$ -hexacarbonsäurehexaäthylester (Br., RACH, *B.* 17, 2786).

2. *Methyl-methylsäure-propandisäure, Äthan- $\alpha, \alpha, \alpha$ -tricarbonsäure*  $C_3H_4O_6 = CH_3 \cdot C(CO_2H)_3$ .

Diäthylester-nitril, Methylcyanmalonsäurediäthylester  $C_5H_{13}O_4N = CH_3 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Das Natriumsalz des Cyanmalonsäurediäthylesters wird mit Silbernitrat behandelt und das entstehende Silbersalz in Äther suspendiert und mit Methyljodid erhitzt (HALLER, BLANC, *C. r.* 132, 383). —  $Kp_{25}$ : 135° (H., B.).  $n_D^{20}$ : 1,4209;  $n_D^{25}$ : 1,4324;  $n_D^{30}$ : 1,4232;  $D_4^{20}$ : 1,0695 (HALLER, MÜLLER, *C. r.* 138, 445; *A. ch.* [8] 14, 137). — Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Propionsäure (H., B.). Bei Einw. von 30%iger Kalilauge bildet sich  $\alpha$ -Cyan-propionsäure (H., B.).

Trinitril,  $\alpha, \alpha, \alpha$ -Tricyan-äthan, Methylcyanoform  $C_3H_3N_3 = CH_3 \cdot C(CN)_3$ . B. Cyanoformsilber (s. S. 812) wird mit Methyljodid und Äther im Einschlußrohr 10 Stunden lang auf 75° erhitzt und der Äther bei gewöhnlicher Temperatur möglichst rasch abgedunstet (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* 32, 648). — Schwach gelbliche Nadeln von stechendem Geruch. F: 93,5°. Flüchtig. Leicht löslich in den üblichen Solvenzien, außer Wasser und Ligroin. — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, wahrscheinlich primär in Äthylidencyanid und Cyansäure.

### 3. Tricarbonsäuren $C_6H_8O_6$ .

1. *2-Methylsäure-pentandisäure, Propan- $\alpha, \alpha, \gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Carboxy-glutarsäure*  $C_6H_8O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Triäthylester  $C_{15}H_{26}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Entsteht neben Pentan- $\alpha, \gamma, \gamma, \epsilon$ -tetracarbonsäuretetraäthylester, wenn man eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol mit Malonsäurediäthylester und  $\beta$ -Brom-propionsäureäthylester oder besser  $\beta$ -Jod-propionsäureester versetzt und das Gemisch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang kocht (EMERY, *B.* 24, 282; vgl. BECKH, *B.* 31, 50). Aus Isoaconitsäureester  $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig bei 100° (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] 58, 430). Durch Destillation von  $\alpha$ -Oxal-glutarsäuretriäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  unter Abspaltung von CO (GAULT, *C. r.* 148, 1114). —  $Kp_{110}$ : 171° (Gu., L.);  $Kp_{11}$ : 161°;  $Kp_{77}$ : 283° (GAULT);  $K_{12}$ : 161° (Gu., ENGELMANN, *J. pr.* [2] 66, 108);  $Kp_{12-13}$ : 161° (EM.).  $D_4^{20}$ : 1,0808 (EM.). — Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge entsteht Glutarsäure (EM.). Alkoholisches Ammoniak gibt bei 110–120° das Triamid (Gu., L.). Die Natriumverbindung gibt mit Bromessigsäureäthylester in alkoholischer Lösung Butan- $\alpha, \beta, \beta, \delta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (Gu., ENG.). Die Natriumverbindung liefert mit Halogenen  $\alpha$ -Halogen- $\alpha$ -carboxy-glutarsäureester (SILBERRAD, EASTERFIELD, *Soc.* 85, 862).

Triamid  $C_6H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus dem entsprechenden Triäthylester durch alkoholisches Ammoniak bei 110–120° (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] 58, 432). — Farblose Nadeln. F: 181°. In Wasser ziemlich löslich. — Färbt sich an der Luft allmählich violett.

Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Cyan-glutarsäure-diäthylester  $C_{10}H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -Brom-propionsäureäthylester und Natriumcyanessigsäureester in Alkohol durch 20-stündiges Erwärmen (BARTHE, *C. r.* 118, 1268). Aus Acrylsäure-äthylester und Natriumcyanessigsäureester in Alkohol (PERKIN, THORPE, *Soc.* 85, 129, 136). — Flüssig.  $Kp_{20}$ : 198° (B.). — Die Natriumverbindung reagiert mit  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure-

äthylester unter Bildung des Esters  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (P., TH.).

$\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure-triäthylester  $C_{11}H_{19}O_4Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Carboxy-glutarsäuretriäthylesters und Chlorgas in Toluol oder durch Chlorieren von  $\alpha$ -Carboxy-glutarsäuretriäthylester bei 40° (SILBERRAD, EASTERFIELD, Soc. 85, 863). — Öl.

$\alpha$ -Brom- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure-triäthylester  $C_{12}H_{19}O_4Br = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Entsprechend dem analogen Chlorderivat (s. o.) (St., E., Soc. 85, 863). — Farbloses Öl. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,325. — Reagiert mit Natriumcarboxyglutarsäureester unter Bildung von Carboxyglutarsäureester und Carboxyglutaconsäureester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .

$\alpha$ -Jod- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure-triäthylester  $C_{12}H_{19}O_4I = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CI(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriumcarboxyglutarsäureester und Jod in Toluol (St., E., Soc. 85, 863). — Bläugelbes, schweres Öl. — Spaltet leicht Jod ab.

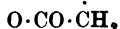
2. 3-Methylsäure-pentandisäure, Propan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\beta$ -Carboxy-glutarsäure, Tricarballysäure  $C_5H_8O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . V. Das Calciumsalz der Tricarballysäure wird mitunter in den Niederschlägen gefunden, welche sich in den Verdampfungsapparaten der Zuckerfabriken beim Eindampfen des Rübensaftes bilden (v. LIPPMANN, B. 11, 707; B. 12, 1649). — B. Durch Kochen von 2,3-Dichlorpropen-(1) mit Cyankalium und Zerlegen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge, neben geringen Mengen einer Säure  $HO \cdot CH_2 \cdot C(CH_2) \cdot CO_2H$  (?) (CLAUS, B. 5, 360; A. 170, 127). Durch Kochen von  $\beta$ -Chlor-crotonsäureäthylester  $CH_3 \cdot CCl \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (s. S. 416) (CLAUS, A. 191, 64) oder  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäureäthylester (s. S. 417) (CLAUS, LISCHKE, B. 14, 1089) mit alkoh. Cyankaliumlösung und Zerlegen des Produktes mit Kaliumhydroxyd. Aus Aconitsäure  $HO_2C \cdot CH \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  durch Natriumamalgam (DESSAIGNES, C. r. 55, 510; A. Spl. 2, 188). Durch elektrolytische Reduktion von halb mit Natron neutralisierter Aconitsäure in der Kälte unter Verwendung einer Quecksilberkathode (MARIE, C. r. 136, 1331). Beim Erhitzen von Tricyanpropan, dessen Lösung aus  $\alpha,\beta,\gamma$ -Tribrompropan durch Umsetzung mit KCN in Alkohol entsteht, mit Kaliumhydroxyd in Alkohol (SIMPSON, Proceed. Royal Soc. 12, 237; A. 128, 352; 136, 272). Propan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäure zerfällt beim Erhitzen glatt in Tricarballysäure und Kohlendioxyd (BISCHOFF, B. 13, 2164; A. 214, 66). Durch Spaltung des aus Malonester und Fumarsäureester oder Chlorbernsteinsäureester erhältlichen Propan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäuretetraäthylesters mit Salzsäure oder alkoholischer Kalilauge (EMERY, B. 23, 3760; AUWERS, KÖBNER, v. MEYENBURG, B. 24, 2887, 2889; MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 45, 56; vgl. KNOEVENAGEL, MOTTEK, B. 37, 4464). Beim Kochen des Propan- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -pentacarbonsäurepentamethyl-esters mit der 10-fachen Menge konz. Salzsäure (BISHOP, PERKIN, P. Ch. S. No. 95; B. 25 Ref., 746; ANSCHÜTZ, DESCHAUER, A. 347, 7). Durch Kochen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Cyan-tricarballysäureester mit Salzsäure (MULLER, C. r. 114, 1205; A. ch. [7] 1, 541; BARTHE, C. r. 118, 1270). Beim Verseifen von Propan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma$ -pentacarbonsäurepentamethylester oder von Propan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma,\gamma$ -hexacarbonsäurehexamethylester durch Salzsäure (BISCHOFF, B. 29, 1279, 1742). Beim Zerlegen des Acetyltricarballysäureesters (Syst. No. 302) mit siedender Kali- oder Barytlösung (MIEHLE, A. 190, 324, 327). Beim Erwärmen von Diallylessigsäure mit verdünnter Salpetersäure (D: 1,2) (WOLFF, A. 201, 53). Beim Behandeln von Citrazinsäure (Syst. No. 3349) mit Zinn und kochender Salzsäure (BEHRMANN, HOFMANN, B. 17, 2691). Man erhitzt Gallussäure mit Kaliumchlorat und Salzsäure auf 90°, extrahiert mit Äther, trennt aus dem Ätherabdampfungsrückstand die auskristallisierende Trichlorbrenztraubensäure  $CCl_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 279) ab und kocht die verdünnte Mutterlauge mit Zinn und Salzsäure (SCHREDER, A. 177, 282, 288, 292).

Darst. Zu der Lösung von 30 g Aconitsäure in 100 ccm Wasser gibt man erst langsam bis zur alkalischen Reaktion 2%iges Natriumamalgam, dann noch 150 g auf einmal; man erwärmt 3 Tage auf dem Wasserbade, während man nochmals 150 g Amalgam einträgt. (Wird die Masse dickflüssig, so gibt man Wasser hinzu.) Nach Aufhören der Gasentwicklung wird die alkalische Flüssigkeit mit konz. Salzsäure angesäuert, auf dem Sandbad zur Trockne gebracht, der gepulverte Rückstand mehrfach mit Äther ausgezogen, worauf man die ätherischen Lösungen eindampft (EMERY, B. 22, 2920; vgl. FRITIG, A. 314, 15). Nach WICKENHAUS (A. 133, 62) fällt man die bei der Reduktion der Aconitsäure mit Natriumamalgam entstehende Lösung des Natriumsalzes nach starker Verdünnung mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff.

Große Prismen (aus Wasser oder Äther). F: 166° (v. LIPPMANN, B. 12, 1650), 165° (STOEHMANN, J. pr. [2] 49, 129), 163° (MASSOL, C. r. 114, 488), 162–164° (AU., KÖ., v. M.,

**B. 24**, 2889), 162–163° (KN., Mo., **B. 37**, 4464), 160° (CLAUS, **B. 14**, 1091). Sublimiert unzersetzt in geringer Menge unterhalb des Schmelzpunktes (DESSAIGNES, *C. r.* 55, 510; *A. Spl.* 2, 189; WICHELHAUS, *A. 132*, 66). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther (SIMPSON, *A. 128*, 353; MIEHLE, *A. 190*, 325). 100 Tle. Wasser von 14° lösen 40,52 Tle. Säure (DESS.). Bei 18° lösen 100 ccm Wasser 49,55 g, 100 ccm Äther 0,9 g Tricarballysäure (GUINCHET, *C. r.* 110, 47). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 517,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 209), 516,9 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 49, 129); bei konstantem Druck: 516,3 Cal. (ST.). Lösungs- und Neutralisationswärme: MASSOL, *C. r.* 114, 488; *Bl.* [3] 7, 345; *A. ch.* [7] 1, 212. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,2 \times 10^{-4}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 563; BONE, SPRANKLING, *Soc.* 81, 35),  $2,24 \times 10^{-4}$  (WALKER, *Soc.* 81, 707). Die Lösungen der Trimetallsalze der Tricarballysäure reagieren gegen Lackmus und Phenolphthalein neutral (GUINCHET, *C. r.* 110, 47). Eine siedende wäßr. Lösung von Tricarballysäure löst Chromhydroxyd auf, wahrscheinlich unter Bildung einer Chromtricarballysäure (WEBNER, *Soc.* 85, 1447). Komplexbildung mit Molybdänsäure: RIMBACH, NEIZERT, *Z. a. Ch.* 52, 401. Verhalten gegen Metallsalzlösungen: DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 189; BISCHOFF, *A. 214*, 67. Verhalten gegen Ferrisalze: WICHELHAUS, *A. 132*, 65. — Tricarballysäure wird durch kochende Salpetersäure nicht angegriffen (DESS.). Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht die Anhydrosäure  $C_7H_6O_6$  (Syst. No. 2620) (EMERY, **B. 24**, 596; vgl. AUWERS, KÖBNER, **B. 24**, 311). Tricarballysäure liefert bei der Destillation mit „Phosphortrisulfid“ Thiophen  $C_4H_2S_2$  (Syst. No. 2672) (BIEDERMANN, JACOBSON, **B. 19**, 2447). Reagiert beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Säureanhydriden  $[R \cdot CO]_2O$  unter  $O \cdot CO \cdot CH_2$ .

Bildung von Ketodilactonen  $R \cdot C \text{---} CH$  und Kohlendioxyd (FITTIG, **B. 30**, 2145).



$NH_4C_7H_7O_6 + (NH_4)_2C_6H_6O_6$ . Blättchen (GUINCHET, *C. r.* 110, 48). —  $(NH_4)_2C_6H_6O_6 + H_2O$ . Krystallinisch (GUL.). —  $Li_2C_6H_6O_6 + 2H_2O$ . Sehr lösliche Nadeln (GUL.). —  $Na_2C_6H_6O_6 + H_2O$ . Prismen (GUL.). —  $Na_2C_6H_6O_6 + H_2O$ . Krystallinisch (GUL.). —  $Na_2C_6H_6O_6 + 2H_2O$  (?) (SIMPSON, *A. 136*, 274). —  $Na_2C_6H_6O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ . Sehr lösliche Nadeln (GUL.). —  $K_2C_6H_6O_6$  (CLAUS, *A. 170*, 133). —  $K_2C_6H_6O_6 + 2H_2O$ . Prismen (GUL.). —  $K_2C_6H_6O_6$  (CLAUS). —  $K_2C_6H_6O_6 + K_2C_6H_6O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystallinisch (GUL.). —  $K_2C_6H_6O_6 + H_2O$  (GUL.). —  $Cu_2(C_6H_6O_6)_2 + 2H_2O$  (GUL.). —  $Ag_2C_6H_6O_6$  (CLAUS, *A. 170*, 132; GUL.). —  $Mg_2(C_6H_6O_6)_2 + 3H_2O$ . Krystallinisch (GUL.). —  $CaC_6H_6O_6 + H_2O$ . Nadeln (GUL.). —  $Ca_2(C_6H_6O_6)_2 + 3H_2O$ . In kaltem Wasser löslicher als in heißem (GUL.). —  $Ca_2(C_6H_6O_6)_2 + 4H_2O$  (SIMPSON; SCHREDER, *A. 177*, 293). —  $BaC_6H_6O_6$  (CLAUS). —  $Ba_2(C_6H_6O_6)_2 + 6H_2O$  (HLASIWETZ, *J. 1864*, 396). —  $Ba_2(C_6H_6O_6)_2 + 7H_2O$  (GUL.). —  $Zn_2(C_6H_6O_6)_2 + 1H_2O$  und  $+ 2H_2O$  (GUL.). —  $2AlC_6H_6O_6 + Al_2O_3 + 2H_2O$  (GUL.). —  $Pb_2(C_6H_6O_6)_2$ . Fast unlöslich in Wasser (SL.; GUL.). —  $2CrC_6H_6O_6 + Cr_2O_3 + 2H_2O$  (GUL.). —  $Co_2(C_6H_6O_6)_2 + 4H_2O$  und  $+ 1H_2O$  (GUL.). —  $Ni_2(C_6H_6O_6)_2 + 5H_2O$  und  $+ 3H_2O$  (GUL.).

$\alpha$ -Monomethylester  $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . **B.** Durch kurze Behandlung der Tricarballysäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 81, 36). — Farbloses Öl. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $7,5 \times 10^{-5}$ . —  $Ag_2C_7H_9O_6$ .

$\beta$ -Monomethylester  $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . **B.** Durch partielle Hydrolyse des Trimethylesters oder durch Lösen der Anhydrosäure in Methylalkohol (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 81, 37). — Farbloses Öl. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $9,35 \times 10^{-5}$ . —  $Ag_2C_7H_9O_6$ .

Trimethylester  $C_9H_{14}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . **B.** Beim Sättigen der methylalkoholischen Lösung der Säure durch Chlorwasserstoff (EMERY, **B. 22**, 2922; BONE, SPRANKLING, *Soc.* 81, 37). — Farbloses Öl.  $Kp_{13}$ : 150°;  $D_4^{20}$ : 1,18221 (EM.).  $Kp_{45}$ : 205–208°;  $D_4^{20}$ : 1,1381;  $n_D^{20}$ : 1,4398 (B., S.).

Triäthylester  $C_{11}H_{20}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig.  $Kp$ : 295–305°. Schwer löslich in Wasser (SIMPSON, *Proceed. Royal Soc.* 14, 77; *A. 136*, 273). — Liefert mit Benzaldehyd und Natriumäthylat in Äther  $\beta$ -Benzal-glutarsäureanhydrid (H. A. MÜLLER, **B. 32**, 3590).

Tri-akt.-amylester (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{21}H_{38}O_6 = C_4H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . Flüssig.  $Kp_{11}$ : 240°;  $D_4^{20}$ : 0,9973;  $[a]_D^{20}$ :  $+4,00^\circ$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 20, 578).

Triisoamylester  $C_{21}H_{38}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . Dickes Öl. Siedet oberhalb 360°. Schwerer als Wasser (SIMPSON, *Proceed. Royal Soc.* 14, 78; *A. 136*, 273).

Trichlorid, Tricarballysäurechlorid  $C_7H_4O_6Cl_3 = ClOC \cdot CH_2 \cdot CH(COCl) \cdot CH_2 \cdot COCl$ . Flüssig.  $Kp_{14}$ : 140° (EMERY, **B. 22**, 2921). — Reaktion mit Benzol und Aluminiumchlorid: E.

**Monoamid, Tricarballylamidsäure**  $C_6H_5O_5N = H_2N \cdot CO \cdot C_3H_5(CO_2H)_2$ . *B.* Das saure Ammoniumsalz entsteht beim Sättigen einer ätherischen Lösung von Tricarballylsäureanhydrid  $C_6H_5O_5$  mit Ammoniak (EMERY, *B.* 24, 598). —  $NH_4C_6H_5O_5N$ . Hygroskopisches Pulver. —  $Ag_2C_6H_5O_5N$ .

**Triamid**  $C_6H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Tricarballylsäuretrimethylester und gesättigtem Ammoniak (EMERY, *B.* 22, 2923). — Prismen (aus Wasser). F: 205–207° (Zers.) (E., *B.* 22, 2923). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform (E., *B.* 22, 2923). — Beim Erhitzen auf 220° entsteht Tricarballylsäureamidimid (Syst. No. 3367) (E., *B.* 24, 600).

**Trihydrazid**  $C_6H_{14}O_3N_6 = H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . *B.* Aus Tricarballylsäureester und Hydrazinhydrat in Gegenwart von etwas Alkohol (CURTIUS, HESSE, *J. pr.* [2] 62, 235). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F: 195–196°. In kaltem Wasser ziemlich löslich, in heißem Wasser sehr leicht löslich, in heißem Alkohol schwer löslich, in Äther unlöslich. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und FELLINGSche Lösung in der Kälte. Wird durch Schwefelsäure schon in der Kälte, durch Alkalien erst beim Kochen gespalten. Das Hydrochlorid liefert mit Natriumnitrit Tricarballylsäureazid. —  $C_6H_{14}O_3N_6 + 3HCl$ . Krystalle. F: 148° (Zers.). In Wasser sehr leicht löslich; in Alkohol und Äther unlöslich.

**Triazid**  $C_6H_5O_3N_3 = N_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot N_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ . *B.* Aus dem salzsauren Tricarballylsäuretrihydrazid und Natriumnitritlösung bei 0° (CURTIUS, HESSE, *J. pr.* [2] 62, 239). Helles explosives Öl von heftigem Geruch. In Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther löslich. — Liefert mit Alkohol das Urethan  $C_3H_5(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ , mit Wasser den Harnstoff  $C_3H_5(NH \cdot CO \cdot NH_2)_3$ .

**Chlortricarballylsäuretrimethylester**  $C_9H_{13}O_6Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Citronensäuretrimethylester und Phosphorpentachlorid (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). — Dickses Öl. — Zerfällt beim Erhitzen in Aconitsäuretrimethylester und Chlorwasserstoff. Liefert mit Natriummalonsäuredimethylester den Butan- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -penta-carbonsäurepentamethylester (BERTRAM, *B.* 36, 3293). Mit Natriumacetessigester entsteht Acetylbutantetracarbonsäuretrimethyläthylester  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (B.).

Verbindung  $C_6H_5O_5Cl_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot COCl$  (?). Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. bei Citronensäure, Syst. No. 259.

**Bromtricarballylsäure**  $C_6H_5O_6Br$ , wahrscheinlich  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von Aconitsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (SSABANEJEW, *Ж.* 8, 290; *B.* 9, 1442, 1603). — Kleine Krystalle (aus Äther). Zersetzt sich leicht in wäBr. Lösung.

**Bromtricarballylsäuretrimethylester**  $C_9H_{13}O_6Br$ , wahrscheinlich  $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Aconitsäuretrimethylester und trockenem Bromwasserstoffgas unter Kühlung (BERTRAM, *B.* 36, 3292). — Nadeln. F: 98–99°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton; in Ligroin beim Erwärmen löslich. — Zerfällt beim Erhitzen in die Komponenten.

**Dibrom-tricarballylsäuretriäthylester**  $C_{12}H_{19}O_6Br_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CHBr \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Aconitsäuretriäthylester, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff und 1 Mol.-Gew. Brom im Sonnenlicht (RUHEMANN, ALLHUSEN, *Soc.* 65, 9; MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 52, 342). — Flüssig. Destilliert selbst im Vakuum nicht unzerlegt (M., T.). D<sub>4</sub>: 1,5354 (R., A.). — Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Bromwasserstoff, Oxalsäure und Bernsteinsäure (R., A.). Beim Erwärmen mit Anilin entsteht Anhydroanilinoaconitsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  bezw.

$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown C \end{smallmatrix} \cdot N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3368) und Phenylpyrrolondicarbonsäureester

$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} \cdot CO$  (Syst. No. 3368) (R., A.).

3. 2-Methyl-2-methylsäure-butandisäure, Propan- $\alpha,\beta,\beta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure  $C_6H_8O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

**Trimethylester**  $C_9H_{14}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäuredimethylester, Methylalkohol und Chlorwasserstoff bei 70–80° im Einschlußrohr (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 271). — Flüssig. Kp<sub>60</sub>: 217°.

**Triäthylester**  $C_{15}H_{20}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Natrium-methylmalonsäurediäthylester und Chloressigester (BISCHOFF, v. KUHLEBERG, B. 23, 635). Aus Äthan- $\alpha$ - $\beta$ -tricarbonsäuretriäthylester, Natriumäthylat und Methyljodid (MICHAEL, B. 33, 3750). — Kp: 273,5° (korr.);  $D_4^{20}$ : 1,0770;  $n_D^{20}$ : 1,4311 (B., v. K.). Dispersionsvermögen: B., v. K. — Wird von Schwefelsäure zu Methylbernsteinsäure verseift (B., v. K.). Gibt mit Natrium und Methyljodid ein Produkt, von welchem der bei 272–282° siedende Anteil bei der Verseifung mit Salzsäure fumaroide Dimethylbernsteinsäure liefert (M.).

**Dimethylester-nitril,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-dimethylester**  $C_8H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Cyanbernsteinsäuredimethyl- oder -diäthylester, Natriummethylat und Methyljodid (BARTHE, A. ch. [6] 27, 253, 269). — Flüssig. Kp<sub>45</sub>: 204°; Kp<sub>80</sub>: 195°.

**Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{10}H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog dem Dimethylesternitril (s. o.) (BA., C. r. 108, 297; A. ch. [6] 27, 254). — Flüssig. Kp<sub>80</sub>: 189–191°.

#### 4. 2,2-Dimethylsäure-butansäure-(1), Propan- $\alpha$ - $\alpha$ - $\alpha$ -tricarbonsäure $C_6H_8O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_3$ .

**Diäthylester-nitril, Äthylcyanmalonsäurediäthylester**  $C_{10}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Erhitzen der Silberverbindung des Cyanmalonsäurediäthylesters mit Äthyljodid in Äther (HALLER, BLANC, C. r. 132, 383). — Kp<sub>30</sub>: 142–145° (H., B.).  $D_4^{20}$ : 1,0521;  $n_D^{20}$ : 1,4267;  $n_D^{25}$ : 1,4245;  $n_D^{27}$ : 1,4363 (HALLER, MULLER, C. r. 138, 445; A. ch. [8] 14, 137).

#### 5. 2-Methyl-3-methylsäure-butandisäuren, Propan- $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -tricarbonsäuren $C_6H_8O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

a) **Links-drehende Propan- $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -tricarbonsäure**  $C_6H_8O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Aus links-drehendem  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester (s. u.) mittels bei 0° gesättigter Salzsäure bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, FLATAU, A. 365, 16). — Krystalle (aus Äther + Benzol). Schmilzt gegen 150° unter Verlust von Kohlendioxyd.  $[\alpha]_D^{25}$ : –33,8° (in Wasser; 0,1392 g Substanz in 1,4062 g Lösung);  $[\alpha]_D^{25}$ : –57,8° (in n-Natron-lauge; 0,0718 g Substanz in 1,4854 g Lösung). — Beim Schmelzen tritt starke Racemisierung ein. Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbade links-drehende Methylbernsteinsäure.

**Diäthylester-nitril, links-drehender  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{10}H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natriumcyanessigester in absolutem Alkohol und l- $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester (S. 254) unter Kühlung (E. FISCHER, FLATAU, A. 365, 14). — Gelbbraunes Öl. Kp<sub>10</sub>: 119–153°. Links-drehend. — Gibt beim Schütteln mit höchst konz. Salzsäure links-drehende Propan- $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -tricarbonsäure.

b) **Inaktive Propan- $\alpha$ - $\alpha$ - $\beta$ -tricarbonsäure**  $C_6H_8O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht beim Behandeln von Natriummalonsäurediäthylester mit d,l- $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester; man verseift mit wäßr. Kalilauge und wenig Alkohol (BISCHOFF, B. 13, 2164; A. 214, 53; BL., GUTHZEIT, B. 14, 614). Der Triäthylester entsteht ferner beim Behandeln von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester (s. u.) mit alkoholischer Salzsäure (BARTHE, A. ch. [6] 27, 281). — Krystalle (aus Äther). F: 146° (Zera.) (BL., A. 214, 56). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (BL., GUTHZEIT, B. 14, 615). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $3,05 \times 10^{-3}$  (WALDEN, Ph. Ch. 10, 572). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entstehen Brenzweinsäure und Kohlendioxyd (BL., G.). Beim Behandeln mit Brom in Wasser entstehen eine Dibrombrenzweinsäure, eine Brombrenzweinsäure,  $\alpha$ -Brom-crotonsäure und Kohlendioxyd (BL., G., B. 14, 614; BL., EMMERT, B. 15, 1107; BL., B. 23, 1928). —  $Ba_2(C_6H_8O_6)_2$ . Voluminöser, schwer löslicher Niederschlag (BL., A. 214, 56).

**Methyldiäthylester**  $C_{11}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Natrium-malonsäurediäthylester und  $\alpha$ -Chlor-propionsäuremethylester (BISCHOFF, EMMERT, B. 15, 1107; BL., A. 214, 55). — Flüssig. Kp: 267–268°;  $D_4^{20}$ : 1,079 (BL., E.).

**Triäthylester**  $C_{15}H_{20}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe bei der Säure. — Flüssig. Kp<sub>35</sub>: 178–180° (BISCHOFF, B. 13, 2165); Kp<sub>77</sub>: 269° (BL., B. 23, 3180); Kp: 270,3° (korr.) (BL., v. KUHLEBERG, B. 23, 634); Kp<sub>80</sub>: 192,6° (korr.) (BARTHE, A. ch. [6] 27, 282);  $D_4^{20}$ : 1,092 (BL., B. 13, 2165; A. 214, 54);  $D_4^{25}$ : 1,0698 (BL., v. K.). Unlöslich in

Wasser; leicht löslich in Alkohol und Äther (BL, A. 214, 54).  $n_D^{20}$ : 1,4288 (BL, v. K.); Dispersionsvermögen: BL, v. K. — Durch Chlorieren in der Hitze entsteht Monochlorpropan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäureester (BL, B. 23, 1934). Wird von höchst konz. Kalilauge leicht verseift, zerfällt aber beim Kochen mit Salzsäure glatt in Alkohol, Brenzweinsäure und Kohlendioxyd (BL, GUTHEIT, B. 14, 615; BL, A. 214, 57). Liefert bei kurzem Stehen mit Natriumäthylat die Verbindung  $NaO_2C \cdot C_2H_4 \cdot Na(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (BISCHOFF, RACH, B. 17, 2783). Mit alkoholischem Natriummethylat und Methyljodid entsteht Butan- $\beta,\beta,\gamma$ -tricarbonsäuretriäthylester (BL, RACH, A. 234, 54).

Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester  $C_{10}H_{18}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man versetzt 28,5 g Cyanessigsäureäthylester mit der Lösung von 5,75 g Natrium in 70 g Alkohol und fügt 42 g  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester hinzu; nebenbei entsteht symm. Dimethylcyantricarbaldehydsäureester (BONE, SPRANKLING, Soc. 75, 853; vgl. BARTHE, A. ch. [6] 27, 277). — Flüssig.  $Kp_{25}$ : 167–168° (BA.);  $Kp_{20}$ : 165–166° (Bo., S.).  $D_4^{20}$ : 1,0959;  $n_D^{20}$ : 1,4352 (Bo., S.). — Gibt bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure Methylbernsteinsäure (Bo., S.).

Dinitril,  $\alpha,\beta$ -Dicyan-buttersäure  $C_4H_4O_2N_2 = NC \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Als Nebenprodukt bei der Darstellung des  $\alpha,\beta$ -Dicyan-buttersäureäthylesters (s. u.) (HIGSON, THORPE, Soc. 89, 1462). — Öl, das beim Erhitzen in  $\alpha,\beta$ -Dicyan-propan  $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$  übergeht.

Äthylester-dinitril,  $\alpha,\beta$ -Dicyan-buttersäure-äthylester  $C_6H_{10}O_4N_2 = NC \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. 5,8 g Natrium in 70 g Alkohol werden mit 28 g Cyanessigester und dann mit 17,5 g Acetaldehydcyanhydrin versetzt (HIGSON, THORPE, Soc. 89, 1462). — Farbloses Öl.  $Kp_{20}$ : 160°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Methylbernsteinsäure.

$\alpha$ - oder  $\beta$ -Chlor-propan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylester  $C_{12}H_{20}O_6Cl = C_2H_5Cl \cdot (CH_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Propan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäuretriäthylester und Chlor bei 200° (BISCHOFF, B. 23, 1934). — Gelbliches Öl von stechendem Geruch.  $Kp_{770}$ : 287–288°. — Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen Mesaconsäure, Citraconsäure und Carboxymesaconsäure  $C_4H_4O_6$ .

#### 4. Tricarbonsäuren $C_7H_{10}O_6$ .

1. 2-Methylsäure-hexandisäure, Butan- $\alpha,\alpha,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Carboxy-adipinsäure  $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht aus 25 g Malonsäurediäthylester und 3,6 g Natrium, gelöst in 60 ccm absolutem Alkohol, und 23,54 g  $\gamma$ -Chlor-buttersäureester (MONTMARTINI, G. 26 II, 261). Derselbe Ester entsteht aus  $\alpha$ -Oxal-adipinsäure-triäthylester durch Erhitzen unter Abspaltung von Kohlendioxyd (WISLICIENUS, SCHWANHAÜSSER, A. 297, 111); ferner bei der Einw. von Natrium-malonsäureester auf Äthylenchlorid (als Nebenprodukt) (LEAN, LEES, Soc. 71, 1063). Aus dem Ester entsteht die Säure durch Verseifung mittels alkoholischer Natronlauge. Aus ihrem Monoanilid  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge (DIECKMANN, A. 317, 62). — Nadeln (aus Benzol + Essigester). F: 139–140° (W., SCH.; D.). Unlöslich in Benzol, leicht löslich in Essigester (Mo.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Adipinsäure über (Mo.). —  $Ag_2C_7H_7O_6$ . Krystallin (Mo.). —  $Ca_3(C_7H_7O_6)_2 + 2H_2O$ . In kaltem Wasser löslicher als in heißem (Mo.).

Triäthylester  $C_{12}H_{20}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe bei der Säure. — Flüssig.  $Kp_{12}$ : 175–176° (MONTMARTINI, G. 26 II, 261);  $Kp_{20}$ : 192–193° (WISLICIENUS, SCHWANHAÜSSER, A. 297, 111);  $Kp_{40}$ : 200–205° (LEAN, LEES, Soc. 71, 1065).  $D_4^{20}$ : 1,0726 (M.). — Liefert mit Natriumäthylat und Bromessigsäureäthylester Pentan- $\alpha,\beta,\beta,\epsilon$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (DOBSON, FERNS, PERKIN jun., Soc. 95, 2011).

Diäthylester-nitril, [ $\gamma$ -Cyan-propyl]-malonsäure-diäthylester  $C_{11}H_{17}O_4N = NC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Man versetzt eine Lösung von 1,9 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol mit 16,3 g Malonsäurediäthylester und dann mit 9,5 g  $\gamma$ -Chlor-butyronitril und kocht 8 Stunden lang (BLANK, B. 25, 3041; E. FISCHER, WEIGERT, C. 1902 I, 985; B. 35, 3773). — Öl.  $Kp_{11-12}$ : 175° (korr.) (E. F., W.);  $Kp$ : 290–295° (B.). — Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht  $\alpha$ -Oximino- $\delta$ -cyan-valeriansäureäthylester (E. F.). Gibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Adipinsäure (MELLOR, Soc. 79, 130).

2. 3-Methylsäure-hexandisäure, Butan- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäure,  $\beta$ -Carboxy-adipinsäure  $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen des aus Natriummalonsäurediäthylester und Itaconsäurediäthylester in Alkohol entstehenden Produktes mit verdünnter Salzsäure (AUWERS, KÖBNER, v. MEYENBURG, B. 24, 2895).

Aus dem  $\gamma,\delta$ -Dicyan-valeriansäureester (s. u.) durch Erwärmen mit wäbr. Barytlösung (LEUCHS, MÖBIS, *B.* 42, 1232). Beim Erhitzen des Lactons  $C_7H_8O_6$  (Syst. No. 2621) der 3-Methylsäure-hexanol-(2)-disäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf  $180^\circ$  (PERLMUTTER, *M.* 13, 846). Aus Butan- $\alpha,\beta,\beta,\delta$ -tetracarbonsäureester beim Kochen mit Salzsäure (GUTHZERT, ENGELMANN, *J. pr.* [2] 66, 109; KAY, PERKIN, *Soc.* 89, 1643). Aus Butan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\delta$ -pentacarbonsäure durch Kochen mit Salzsäure (SILBERRAD, *Soc.* 85, 612). — Prismen oder Tafeln (aus Aceton). F:  $116-118^\circ$  (K., P.),  $118-120^\circ$  (G., E.),  $116-120^\circ$  (A., KÖ., v. M.),  $122^\circ$  (S.),  $122-123^\circ$  (L., M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, warmem Essigester, Aceton, sehr schwer in Benzol, Chloroform und Äther (L., M.; G., E.). — Zerfällt bei der Destillation in Adipinsäure und  $CO_2$  (P.). Die Lösung des Ammoniumsalzes gibt Niederschläge mit Kupfer-, Silber-, Blei- und Eisensalzen. —  $Ca_3(C_7H_7O_6)_2 + 10H_2O$ . Pulver. Leicht löslich in Wasser (P.).

Verbindung mit Äthylacetat  $3C_7H_{10}O_6 + C_2H_5O_2 \cdot C_2H_5$ . Nadelchen. F:  $101^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol (P.).

Triäthylester  $C_{15}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure beim Erhitzen mit 10%iger alkoholischer Schwefelsäure (KAY, PERKIN, *Soc.* 89, 1644). — Kp<sub>760</sub>:  $183-185^\circ$ ; Kp<sub>60</sub>:  $205-206^\circ$ . — Liefert mit Natrium Cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1,3)-diäthylester.

Dinitril,  $\gamma,\delta$ -Dicyan-valeriansäure  $C_7H_8O_2N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Äthylester entsteht aus  $\delta$ -Chlor-valerolacton durch 24-stündiges Kochen mit 3 Mol.-Gew. Cyankalium in Alkohol und nachherige Behandlung mit Chlorwasserstoff; man verseift die alkoholische Lösung des Esters durch  $\frac{1}{2}$ -stündiges Erwärmen mit 1 Äquivalent n-Natronlauge auf dem Wasserbad (LEUCHS, MÖBIS, *B.* 42, 1231). — Zähne Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, sonst meist sehr wenig löslich. Reagiert und schmeckt stark sauer. —  $NaC_7H_7O_2N_2$ . Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aceton. Sehr zerfließlich. —  $AgC_7H_7O_2N_2$ . Schwer löslich in Wasser.

Äthylester-dinitril,  $\gamma,\delta$ -Dicyan-valeriansäure-äthylester  $C_9H_{12}O_2N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe oben bei dem Dinitril. — Farbloses dickflüssiges Öl mit anhaftendem Geruch. Kp<sub>14</sub>:  $198-200^\circ$  (korr.) (geringe Zera). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther, schwer löslich in Wasser, unlöslich in kalter Natronlauge. — Wird beim halbstündigen Erwärmen mit wäbr.-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade verseift zu  $\gamma,\delta$ -Dicyan-valeriansäure; bei anhaltendem Kochen wird Ammoniak entwickelt. Wird beim Erwärmen mit einer wäbr. Barytlösung verseift zu Butan- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäure (LEUCHS, MÖBIS, *B.* 42, 1231).

Amid-dinitril,  $\gamma,\delta$ -Dicyan-valeriansäure-amid  $C_7H_8ON_2 = NC \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dem  $\gamma,\delta$ -Dicyan-valeriansäure-äthylester mit methylalkoholischem Ammoniak (L., M., *B.* 42, 1232). — Sechseckige Tafeln (aus Essigester). F:  $90-91^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, warmem Aceton, Essigester, Chloroform, sehr wenig in Äther.

3. Äthylsäure-pentandisäure, Isobutantricarbonsäure  $C_7H_{10}O_6 = CH(CH_3 \cdot CO_2H)_3$ . B. Aus dem Isobutanhexacarbonsäureester  $CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]$ , durch Verseifung mit Salzsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd (COUTELLE, *J. pr.* [2] 73, 58). — F: ca.  $95^\circ$  (C., *J. pr.* [2] 73, 97). —  $Ba_3(C_7H_7O_6)_2 + 4H_2O$  (C., *J. pr.* [2] 73, 59).

Trimethylester  $C_{10}H_{14}O_6 = CH(CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_3$ . B. Aus Isobutantricarbonsäure in methylalkoholischer Lösung durch HCl (C., *J. pr.* [2] 73, 58). — Öl. Kp<sub>760</sub>:  $180-185^\circ$ .

4. 2-Methyl-2-methylsäure-pentandisäure, Butan- $\alpha,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure  $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_3$ .

Triäthylester  $C_{15}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Natrium-methylmalonsäurediäthylester und  $\beta$ -Jod-propionsäure-äthylester in Alkohol (AUWERS, *A.* 292, 209). Aus Natrium-Propan- $\alpha,\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure-triäthylester beim Kochen mit Methyljodid (MELLE, *Soc.* 79, 128). — Öl. Kp<sub>760</sub>:  $165^\circ$  (M.); Kp<sub>15</sub>:  $164,5-165^\circ$ ; D<sub>4</sub>: 1,074 (Av.).

5. 2,2-Dimethylsäure-pentansäure-(1), Butan- $\alpha,\alpha,\alpha$ -tricarbonsäure  $C_7H_{10}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_3$ .

Diäthylester-nitril, Propyloxyanmalonsäurediäthylester  $C_{11}H_{17}O_6N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Erwärmen der Silberverbindung des Cyanmalonsäure-

diäthylesters mit Propyljodid in ätherischer Lösung (HALLER, BLANC, *C. r.* 132, 383). — Flüssig.  $Kp_{25}$ : 155–157° (H., B.).  $D_4^{20}$ : 1,0332;  $n_D^{20}$ : 1,4291;  $n_D^{25}$ : 1,4269;  $n_D^{30}$ : 1,4388 (HALLER, MULLER, *C. r.* 138, 445; *A. ch.* [8] 14, 137).

**6. 3-Methyl-2-methylsäure-pentandisäure,  $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha,\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure**  $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Triäthylester  $C_{13}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriummalonsäureester und Crotonsäureäthylester in siedendem Alkohol (MICHAEL, *B.* 33, 3748). — Öl.  $Kp_{11}$ : 165–166° (korr.).

Diäthylester-nitril,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure-diäthylester  $C_{11}H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 113 g Cyanessigester und der äquivalenten Menge Natrium in Alkohol und 114 g Crotonsäureäthylester durch 24-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad (DARBISHIRE, THORPE, *Soc.* 87, 1716). — Farbloses Öl.  $Kp_{25}$ : 190°. — Liefert bei der Verseifung  $\beta$ -Methyl-glutarsäure.

**7. 2-Methyl-3-methylsäure-pentandisäuren, Butan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tricarbonsäuren,  $\alpha$ -Methyl-tricarballysäuren,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -carboxy-glutarsäuren**  $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht in zwei diastereoisomeren Formen: bei der Hydrolyse des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -cyan-tricarballysäure-triäthylesters mit konz. Salzsäure (BONTE, SPANKLING, *Soc.* 81, 38, 48); bei 4–5-stündigem Erhitzen von 1 Tl. Cinchonsäure  $C_7H_8O_6$  (Syst. No. 2621) mit 15–20 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 170–190° im Einschlußrohr (WEIDEL, HOFF, *M.* 13, 590); beim Erhitzen von Dimethylaminoocyclopentan-1,2-dicarbonsäure bzw. vom Jodmethylat der N-Methyl-hexahydrocinchomeronsäure mit Kali (SKRAUP, PICCOLI, *M.* 23, 281); bei 20–30-stündigem Kochen des Butan- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -penta-carbonsäure-pentamethylesters mit 20%iger Salzsäure (ANSCHÜTZ, DESCHAUER, *A.* 347, 14). — Darst. Man kocht eine alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen Methylmalonsäurediäthylester, Natrium und Fumarsäurediäthylester mehrere Stunden lang, fügt darauf verdünnte Schwefelsäure hinzu und fraktioniert das abgeschiedene Öl im Vakuum; den bei 196–198° unter 20 mm Druck übergehenden Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäureester kocht man 8 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure, aus der sich beim Erkalten vorherrschend die hochschmelzende Form der  $\alpha$ -Methyl-tricarballysäure abscheidet, während die niedrighschmelzende Form in Lösung bleibt (AUWERS, KÖBNER, v. MEYENBURG, *B.* 24, 2891; vgl. MICHAEL, *B.* 33, 3762).

a) **Hochschmelzende Form, fumaroide  $\alpha$ -Methyl-tricarballysäure, „trans- $\alpha$ -Methyl-tricarballysäure“**  $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *Spezielle Bildungsweise:* Bei der Oxydation von 2-Methyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(1) mit Ozon und darauf mit Chromsäure (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 93, 591). — Prismen (aus Wasser).  $F$ : 170–172° (SK., PL.), 177° (H., PE.), 179° (B., SP.), 178–180° (AN., D.), 180° (A., K., v. M.), 184° (unkorr.) (W., H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Äther, unlöslich in Chloroform, Ligroin und Benzol (A., K., v. M.; W., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,2 \times 10^{-4}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 564),  $3,22 \times 10^{-4}$  (B., SP.). — Zerfällt bei der Destillation in  $\alpha$ -Methyl-glutarsäureanhydrid und Kohlendioxid (W., H.). Liefert beim Auflösen in Acetylchlorid eine flüssige Anhydrosäure, welche bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in die *cis*-Form übergeht (B., SP.). —  $Ag_3C_7H_7O_6$  (A., K., v. M.; B., SP.). —  $Ca_3(C_7H_7O_6)_2 + 8H_2O$ . Nadeln (W., H.).

b) **Niedrighschmelzende Form, maleinoide  $\alpha$ -Methyl-tricarballysäure, „cis- $\alpha$ -Methyl-tricarballysäure“**  $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Prismen (aus Wasser); Nadelchen (aus Essigester).  $F$ : 134° (AUWERS, KÖBNER, v. MEYENBURG, *B.* 24, 2892), 133,5° (unkorr.) (WEIDEL, HOFF, *M.* 13, 592), 132–134° (ANSCHÜTZ, DESCHAUER, *A.* 347, 14), 134–135° (BONTE, SPANKLING, *Soc.* 81, 39). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigester; unlöslich in Benzol (W., H.). In Wasser viel löslicher als die fumaroide Form (A., K., v. M.; W., H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $4,8 \times 10^{-4}$  (B., SP.). — Geht beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° in die fumaroide Form über (A., K., v. M.; W., H.). Verhalten gegen Metallsalze: A., K., v. M. Liefert mit Acetylchlorid eine flüssige Anhydrosäure (B., SP.). —  $Ag_3C_7H_7O_6$ . Schweres Pulver (A., K., v. M.).

$\alpha$ -Chlormethyl-tricarballysäure-triäthylester  $C_{13}H_{21}O_6Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_2Cl) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . (Unbestimmt, ob sterisch zur fumaroiden oder zur malei-

noiden  $\alpha$ -Methyl-tricarbaldehydsäure gehörig.) B. Man trägt 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid in eine Lösung von Cinchonsäurediäthylester (Syst. No. 2621) in Phosphoroxychlorid ein, erwärmt längere Zeit, verjagt dann das Phosphoroxychlorid im Vakuum und trägt den Rückstand in absoluten Alkohol ein (WEIDEL, HOFF, M. 13, 589). Entsteht auch, neben Cinchonsäureester, beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Cinchonsäure (W., H.). — Nicht destillierbares Öl. — Beim Erhitzen mit Wasser wird Cinchonsäure gebildet.

8. **2,3-Dimethylsäure-pentansäure-(1), Butan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_7H_{10}O_6 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht beim Eintragen von 58,5 g  $\alpha$ -Brom-buttersäureester in eine mit 48 g Malonsäurediäthylester vermischte Lösung von 6,9 g Natrium in 7,7 g absolutem Alkohol (POLKO, A. 242, 114; BISCHOFF, HJELT, B. 21, 2091); man verseift den Ester durch alkoholisches Kali. — Glänzende Krystalle (aus Aceton). F: 141° (Zers.) (Br., B. 24, 2012). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, schwieriger in Chloroform (Po.). Elektrolytische Dissoziationskonstante der ersten Stufe  $k_1$  bei 25°:  $3,07 \times 10^{-3}$  (WALDEN, Ph. Ch. 10, 572). Dissoziationskonstante der zweiten Stufe: WEGSCHEIDER, M. 23, 635. — Bei der trocknen Destillation entsteht Äthylbernsteinsäure (Po.). Verhalten gegen Metallsalze: Po. —  $Ag_2C_2H_3O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Schwer löslich in Wasser (Po.). —  $Ca(C_2H_3O_4)_2$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Po.). —  $CaC_2H_3O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Po.). —  $Ca_3(C_2H_3O_4)_2$ . Krystallinisch. Sehr hygroskopisch (Po.). —  $Sr_3(C_2H_3O_4)_2 + 6H_2O$ . Unlöslich in Alkohol (Po.). —  $Ba_2(C_2H_3O_4)_2$ . Unlöslich in Wasser und Alkohol (Po.). —  $Zn_3(C_2H_3O_4)_2 + 6H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Po.).

Triäthylester  $C_{13}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot CH(CO_2C_2H_5) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ . B. Siehe bei der Säure. — Flüssigkeit von unangenehm Geruch.  $Kp_{760}$ : 184–193° (POLKO, A. 242, 115);  $Kp_{754,7}$ : 276° (BISCHOFF, HJELT, B. 21, 2092);  $Kp$ : 278° (korr.) (BISCHOFF, v. KÜHLBERG, B. 23, 636).  $D_4^{20}$ : 1,065 (Po.);  $D_4^{20}$ : 1,0583 (Br., v. K.);  $D_4^{25}$ : 1,049 (Br., H.).  $n_D^{20}$ : 1,4321 (Br., v. K.). Dispersion: Br., v. K. — Liefert durch Verseifung Äthylbernsteinsäure (Po.; Br., WALDEN, B. 22, 1818; Br., v. K.). Einw. von Jod auf die Natriumverbindung des Esters: Br., B. 24, 2012.

Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester  $C_{11}H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$ . B. Durch Erhitzen der Natriumverbindung des Cyanessigsäureäthylesters mit  $\alpha$ -Brom-buttersäure-äthylester (JOWETT, Soc. 79, 1348). — Flüssig.  $Kp_{20}$ : 167–168°.  $D_4^{20}$ : 1,0647.

$\alpha$ - oder  $\beta$ -Chlor-butan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylester  $C_{13}H_{21}O_6Cl = C_2H_5 \cdot C_2HCl(CO_2C_2H_5)_2$ . B. Aus Butan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäuretriäthylester mit Chlor bei 200° (BISCHOFF, B. 23, 1936; 24, 2011). — Stechend riechendes Öl.  $Kp$ : 292°;  $Kp_{13}$ : 193°. — Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht Äthylmaleinsäure.

9. **3-Methyl-3-methylsäure-pentandisäure,  $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -carboxy-glutarsäure,  $\beta$ -Methyl-tricarbaldehydsäure**  $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man löst 58 g Malonsäurediäthylester, 7,9 g Natrium und 65 g Citraconsäurediäthylester in absolutem Alkohol und kocht das Produkt mit verdünnter Salzsäure (AUWERS, KÖBNER, v. MEYENBURG, B. 24, 2894). Aus  $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäureester durch Kochen mit Salzsäure (MICHAEL, B. 33, 3760). — Prismen (aus Aceton + Benzol). F: 164° (A., K., v. M.), 168–173° (ML.).

10. **3,3-Dimethylsäure-pentansäure, Butan- $\alpha,\beta,\beta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_7H_{10}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Triäthylester  $C_{13}H_{22}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ . B. Aus Natrium-äthylmalonsäurediäthylester und Chloressigester oder aus Natriumäthan- $\alpha,\beta$ -tricarbonsäuretriäthylester und Äthyljodid (BISCHOFF, v. KÜHLBERG, B. 23, 638). Über den Mechanismus der Bildung vgl. MICHAEL, B. 38, 3226; J. pr. [2] 72, 540. Bei sechswöchigem Stehen von 10 g  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester mit 50 g gesättigter alkoholischer Salzsäure (BARTHE, A. ch. [6] 27, 256). —  $Kp_{20}$ : 187° (korr.) (BA.);  $Kp$ : 281,6° (korr.);  $D_4^{20}$ : 1,0673;  $n_D^{20}$ : 1,4340; Dispersion: B., v. K. — Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht Äthylbernsteinsäure (Br., v. K.).

Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester  $C_{11}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ . B. Bei 12-stündigem Erhitzen von Natrium-

cyanbernsteinsäurediäthylester mit Äthyljodid (BARTHE, A. ch. [6] 27, 255). — Dickes Öl.  $Kp_{20}$ : 170–180°.

11. **2,3-Dimethyl-2-methylsäure-butandisäure, Butan- $\beta,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Natriummethylmalonsäurediäthylester und  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester (LEUCKART, B. 18, 2346); ferner aus Natrium-propan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylester und Methyljodid; man verseift den Ester durch alkoholische Kalilauge (BISCHOFF, RACH, A. 234, 54). — Krystalle (aus Äther). Schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 156–158° (B., R.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (B., R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $5,03 \times 10^{-3}$  (WALDEN, Ph. Ch. 10, 573). — Zerfällt bei 160° in das Anhydrid  $C_6H_8O_5$  der  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure (W.), und Kohlendioxyd (L.; B., R.). —  $Ca_3(C_7H_7O_6)_2$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser (B., R.). —  $Ba_3(C_7H_7O_6)_2$ . Schwer löslich (B., R.).

Triäthylester  $C_{13}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe bei der Säure. — Flüssig.  $Kp$ : 268–271°;  $Kp_{125}$ : 205–215° (BISCHOFF, RACH, A. 234, 55);  $Kp$ : ca. 273–275°;  $Kp_{50-60}$ : 190° (LEUCKART, B. 18, 2346);  $Kp$ : 279° (korr.) (BISCHOFF, VOIT, B. 23, 639).  $D_{25}^{25}$ : 1,0745 (B., R.);  $D_4^{25}$ : 1,0661 (B., V.).  $n_D^{25}$ : 1,4332 (B., V.). Dispersion: B., V. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure fumaroide und maleinoide  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäuren (S. 665) (L.; B., V.).

Diäthylester-nitril,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester  $C_{11}H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Entsteht neben  $\alpha$ -Cyan-propionsäure-äthylester bei 6-stündigem Kochen von  $\alpha$ -Brom-propionsäure-äthylester mit Cyankalium und Alkohol (ZELINSKY, B. 21, 3162). Man gießt allmählich 4 g  $\alpha$ -Cyan-propionsäure-äthylester in die Lösung von 0,72 g Natrium in absolutem Alkohol und fügt nach dem Abkühlen allmählich 5,6 g  $\alpha$ -Brom-propionsäure-äthylester hinzu (Z.). 53,5 g  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäureester werden zur Lösung von 5,75 g Natrium in 70 g Alkohol gefügt; die Flüssigkeit wird nach und nach mit der berechneten Menge Methyljodid versetzt und schließlich  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht (BONE, SPRANKLING, Soc. 75, 853). — Flüssigkeit von nitrilartigem Geruch.  $Kp$ : 272–273° (Z.);  $Kp_{20}$ : 162–163° (B., S.).  $D_{25}^{25}$ : 1,0577 (Z.);  $D_4^{25}$ : 1,0791 (B., S.).  $n_D^{25}$ : 1,4368 (B., S.). — Gibt bei der Hydrolyse die beiden stereoisomeren  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäuren (Z.; B., S.).

Äthylester-dinitril,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\beta$ -dicyan-buttersäure-äthylester  $C_7H_{11}O_2N_2 = NC \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Natriumsalz des  $\alpha,\beta$ -Dicyan-buttersäure-äthylesters mit überschüssigem Methyljodid (HIGSON, THORPE, Soc. 89, 1463). — Öl.  $Kp_{25}$ : 152°. — Liefert bei der Verseifung ein Gemisch von fumaroide und maleinoide  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-bernsteinsäure.

12. **2,2-Dimethyl-3-methylsäure-butandisäure,  $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_7H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure-äthylester (LEUCKART, B. 18, 2350; LEVY, ENGLÄNDER, A. 242, 210; BARNSTEIN, A. 242, 127); daneben entsteht Butan- $\alpha,\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure-triäthylester (BISCHOFF, B. 23, 3179; B., JAUNSNICKER, B. 23, 3399). — Nicht rein dargestellt. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure (LEU.).

Mononitril,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure  $C_7H_9O_4N = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Cyanessigester und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure-äthylester durch Kondensation mit alkoholischem Natriumäthylat (BARTHE, C. r. 118, 1269; BONE, SPRANKLING, Soc. 75, 854; NOYES, Am. 33, 358); man verseift durch vorsichtige Behandlung mit alkoholischer Natronlauge (BLAISE, C. r. 128, 677; BL. [3] 21, 537). — Zersetzt sich gegen 123° unter Bildung von Dimethylsuccinimid (BL.). —  $Na_2C_7H_7O_4N$  (BL.).

Monoäthylester-mononitril,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-monoäthylester  $C_8H_{11}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Durch fraktionierte Verseifung des Diäthylesternitrils (s. u.) (BLAISE, C. r. 128, 677; BL. [3] 21, 537). — Liefert beim Erwärmen  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -cyan-propionsäureester.

Diäthylester-nitril,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester  $C_{11}H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe oben bei dem Mononitril. — Schwach knoblauchartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ : 179° (BLAISE, BL. [3] 21, 537);  $Kp_{25}$ : 157° bis 158°;  $D_4^{25}$ : 1,0742;  $n_D^{25}$ : 1,4363 (BONE, SPRANKLING, Soc. 75, 854). — Liefert bei der Hydrolyse

mit Salzsäure  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure (B., S.). — Reagiert mit  $\beta$ -Jod-propionsäure-äthylester unter Bildung von  $\delta$ -Methyl- $\gamma$ -cyan-pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure-triäthylester und Acrylsäureäthylester (PERKIN, THORPE, Soc. 85, 134).

Äthylester-dinitril,  $\alpha,\beta$ -Dicyan-isovaleriansäure-äthylester  $C_8H_{12}O_2N_2 = NC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 5,5 g Natrium in 70 g Alkohol mit 28 g Cyanessigester und 22 g Acetoncyanhydrin in Alkohol unter Kühlung (HIGSON, THORPE, Soc. 89, 1465). — Flüssig.  $Kp_{22}$ : 150°. — Liefert bei der Verseifung  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-bernsteinsäure.

## 5. Tricarbonsäuren $C_8H_{12}O_6$ .

1. *3-Methylsäure-heptandisäure, Pentan- $\alpha,\beta,\epsilon$ -tricarbonsäure,  $\beta$ -Carboxy-pimelinsäure*  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Die Säure entsteht, wenn man Pentan- $\alpha,\beta,\epsilon$ -tricarbonsäuretetraäthylester mit verdünnter Salzsäure kocht und das sirupöse Reaktionsprodukt im Ölbad erhitzt (DOBSON, PERKINS, PERKIN jun., Soc. 95, 2012). Der Triäthylester entsteht aus 10 g des Diäthylesters der Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1)-essigsäure-(1) beim Kochen mit einer Lösung von 0,2 g Natrium in 10 ccm Alkohol; man verseift durch Kochen mit konz. Salzsäure (KÖRTZ, A. 350, 241). — Krystalle mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser (aus Salzsäure) (D., F., P.). F: ca. 96° (D., F., P.), 81–84° (K.). Leicht löslich in Wasser und Äther, heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol (K.). Sehr leicht löslich in Salzsäure (D., F., P.).

Trimethylester  $C_{11}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Flüssig.  $Kp_{18}$ : 180–181° (KÖRTZ, A. 350, 241).

Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe bei der Säure. — Öl.  $Kp_{18}$ : 188–189° (KÖRTZ, A. 350, 241);  $Kp_{15}$ : 195–197° (D., F., P.). — Liefert bei der Einw. von Natrium Cyclohexanon-(2)-dicarbonsäure-(1,4)-diäthylester (D., F., P.).

2. *4-Methylsäure-heptandisäure, Pentan- $\alpha,\gamma,\epsilon$ -tricarbonsäure,  $\gamma$ -Carboxy-pimelinsäure*  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Pentan- $\alpha,\gamma,\epsilon$ -tricarbonsäure mit alkoholischer Kalilauge (EMERY, B. 24, 284). Beim Erhitzen von Pentan- $\alpha,\gamma,\epsilon$ -tricarbonsäure auf 200° (HEINKE, PERKIN, Soc. 69, 1510). Aus  $\gamma$ -Cyan-pentan- $\alpha,\gamma,\epsilon$ -tricarbonsäure-triäthylester durch Kochen mit Salzsäure (PERKIN, Soc. 85, 423). Beim Verseifen von Pentan- $\alpha,\gamma,\gamma,\epsilon,\epsilon$ -hexacarbonsäure-hexaäthylester mit Salzsäure (BOTTOMLEY, PERKIN jun., Soc. 77, 299). — Krystalle (aus Salzsäure, aus Aceton + Chloroform oder aus Äther). F: 114–115° (H., P.), 116–118° (P.), 113° bis 114,5° (B., P.). — Liefert bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid und nachfolgender Destillation im Vakuum Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1) (P.). —  $Ag_2C_8H_{10}O_6$  (E.; B., P.).

Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Erhitzen der Säure mit 10%iger alkoholischer Schwefelsäure (KAY, PERKIN, Soc. 89, 1647). — Farbloses Öl.  $Kp_{20}$ : 195°;  $Kp_{50}$ : 210°. — Liefert mit Natrium Cyclohexanon-(4)-dicarbonsäure-(1,3)-diäthylester.

3. *2-Methyl-2-methylsäure-hexandisäure, Pentan- $\alpha,\delta,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -carboxy-adipinsäure*  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht, im Gemisch mit dem Triäthylester der  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -carboxy-gluttersäure, aus Natriummethylmalonsäureester und  $\gamma$ -Chlor-buttersäureester (MONTMARTINI, G. 26 II, 285; B. 29, 2059; MELLOR, Soc. 79, 130). — Nicht rein erhalten. Beim Erhitzen entsteht  $\alpha$ -Methyl-adipinsäure (Mo.).

4. *3-Methyl-2-methylsäure-hexandisäure,  $\beta$ -Methyl-butan- $\alpha,\alpha,\delta$ -tricarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -carboxy-adipinsäure*  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Durch Verseifung von  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-adipinsäure-diäthylester mittels alkoholischer Natronlauge (NOYES, COX, Am. Soc. 25, 1095). — Platten (aus Wasser). F: 127–128° (Zers.). — Geht bei 200° in  $\beta$ -Methyl-adipinsäure über. —  $Ca_3(C_8H_{10}O_6)_2 + 3H_2O$ . Schwer löslich in Wasser.

Diäthylester-nitril,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-adipinsäure-diäthylester  $C_{13}H_{18}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kondensation von  $\gamma$ -Brom-valeriansäureäthylester mit Cyanessigester (NOYES, COX, Am. Soc. 25, 1095). —  $Kp_{25}$ : 175–185°.

5. *2-Methyl-3-methylsäure-hexandisäuren, Pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäuren,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -carboxy-adipinsäuren, Hämotricarbonsäuren*  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

a) *Hochschmelzende Form, fumaroide Hämotricarbonsäure*  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 1-Methyl-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1,2)-diäthylester mit verdünnter Salzsäure (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 93, 581). Beim Kochen von  $\gamma$ -Cyan-pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure-triäthylester mit konz. Salzsäure (H., P.). Weitere Bildungsweisen s. bei der niedrigschmelzenden Säure. — Nadelbüschel (aus Wasser). F: 175–176° (KÜSTER, B. 35, 2949), 177° (H., P.). Löst sich in 74,6 Tln. Wasser und in 148,75 Tln. Essigester bei 10° (K., A. 345, 46). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,274 \times 10^{-4}$  (K., A. 345, 46). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid in die niedrigschmelzende Form über (K., A. 345, 39, 47, 48). —  $Ba_3(C_8H_9O_6)_2 + H_2O$ . Spröde gummiartige Masse (K., A. 345, 46).

Trimethylester  $C_{11}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz der hochschmelzenden Hämotricarbonsäure durch  $CH_3I$  (KÜSTER, A. 345, 47).

Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man digeriert die hochschmelzende Säure 15 Stunden mit einer 10%igen alkoholischen Schwefelsäure (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 93, 580). — Öl.  $Kp_{20}$ : 180–185°. — Gibt mit Natrium in Benzol 2-Methyl-cyclopentanon-(3)-dicarbonsäure-(1,4)-diäthylester.

b) *Niedrigschmelzende Form, maleinoide Hämotricarbonsäure*  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht überwiegend bei der Verseifung des Imids  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \rangle NH$  (Syst. No. 3367) mit 50%iger Schwefelsäure

(KÜSTER, A. 345, 49, 54). Neben der hochschmelzenden Hämotricarbonsäure bei 10-stündigem Erhitzen des Anhydrids  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \rangle O$  (Syst. No. 2620) der  $\gamma$ -Amylen-

$\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 150° (KÜSTER, B. 35, 2949; A. 345, 31), sowie aus diesem Anhydrid in verdünnter Schwefelsäure durch 3%iges Natriumamalgam (KÜSTER, A. 345, 36) oder beim Erwärmen mit Zinkstaub in schwach essigsaurer Lösung (KÜSTER, A. 345, 39). Entsteht neben der hochschmelzenden Form beim Erwärmen des Imids  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \rangle NH$  mit 60%iger Jodwasserstoffsäure (K.,

A. 345, 50, 51). Bei der fraktionierten Krystallisation aus Wasser krystallisiert zunächst die hochschmelzende Säure, aus ihren Mutterlaugen wird die niedrigschmelzende durch Einengen erhalten. Aus der hochschmelzenden entsteht beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder beim Erhitzen mit Wasser, mit Acetylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr auf 200° die niedrigschmelzende Säure (KÜSTER, A. 345, 39, 47, 48). — Nadeln (aus Wasser oder Aceton). F: 140–141° (K., B. 35, 2949; A. 345, 40). 1 Tl. löst sich bei 10° in 7,3 Tln. Wasser und in 29,7 Tln. Essigester (K., A. 345, 41). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,108 \times 10^{-4}$  (K., B. 35, 2950; A. 345, 41). —  $Cu_3(C_8H_9O_6)_2$  (K., A. 345, 33). —  $Ag_3C_8H_9O_6$  (K., A. 345, 33). —  $Ca_3(C_8H_9O_6)_2 + H_2O$  (K., A. 345, 34). —  $Ba_3(C_8H_9O_6)_2 + H_2O$  (K., A. 345, 41). —  $Cd_3(C_8H_9O_6)_2 + 2H_2O$  (K., A. 345, 33).

Trimethylester  $C_{11}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz der niedrigschmelzenden Hämotricarbonsäure und Methyljodid in Äther (KÜSTER, A. 345, 43). — Öl.  $Kp$ : 293°.

6. *2,3-Dimethylsäure-hexansäure-(1), Pentan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Propyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure*  $C_8H_{12}O_6 = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Propyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester  $C_{12}H_{19}O_4N = C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natriumcyanessigester und  $\alpha$ -Brom-valeriansäureäthylester (BONE, SPANKLING, *Soc.* 77, 658). — Flüssig.  $Kp_{19, 21}$ : 171°.  $D_4^{20}$ : 1,0638.  $n_D^{20}$ : 1,4395.

7. *5-Methyl-2-methylsäure-hexandisäure, Pentan- $\alpha,\alpha,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -carboxy-adipinsäure*  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Mononitril, [ $\gamma$ -Cyan-butyl]-malonsäure  $C_8H_{11}O_4N = NC \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Aus 1-Methyl-1-cyan-cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester beim Kochen

mit alkoholischer Kalilauge (BEST, THORPE, *Soc.* 95, 704). — Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). F: 95°. Spaltet bei 170° Kohlendioxyd ab. —  $Ag_2C_8H_8O_4N$ .

8. **3.3-Dimethylsäure-hexansäure-(1), Pentan- $\alpha,\beta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Propyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_8H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht beim Behandeln von Äthan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylester mit Natriumäthylat und Propyljodid (WALTZ, A. 214, 58); ferner beim Erhitzen von  $\alpha$ -Propyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäurediäthylester mit alkoh. Salzsäure auf 100° (BARTHE, A. ch. [6] 27, 259). Durch aufeinander folgende Kondensation von Natriummalonester mit Propyljodid und Chloressigester und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoholischer Kalilauge im Autoklaven bei 110° (LOCQUIN, Bl. [4] 5, 1071). — Feine Nadeln. F: 148° (W.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (W.; B.). — Zerfällt bei 180–200° in Propylbernsteinsäure, deren Anhydrid und  $CO_2$  (WALTZ, A. 214, 59; L., Bl. [4] 5, 1072).

Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 280°;  $D_{15}^4$ : 1,052 (WALTZ, A. 214, 58).

Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Propyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester  $C_{12}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch 16–20-stündiges Erhitzen von Natriumcyanbernsteinsäurediäthylester mit Propyljodid (BARTHE, C. r. 108, 299; A. ch. [6] 27, 257). — Dickes Öl.  $Kp_{45}$ : 205,8° (korr.).

9. **3.3-Dimethylsäure-hexansäure-(6), Pentan- $\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure**  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Natriumäthylmalonsäureester und  $\beta$ -Jod-propionsäureäthylester in Alkohol (AUWERS, A. 292, 213). — Dickes Öl.  $Kp_{25}$ : 180°;  $Kp_{35}$ : 192°.  $D_{15}^{18}$ : 1,059.

10. **3.4-Dimethylsäure-hexansäuren, Pentan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tricarbonsäuren,  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -carboxy-glutarsäuren,  $\alpha$ -Äthyl-tricarballysäuren**  $C_8H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) **Aktive  $\alpha$ -Äthyl-tricarballysäure**  $C_8H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (früher als Pilomalsäure  $C_7H_{12}O_5$  beschrieben). B. Entsteht neben anderen Produkten bei der Oxydation von pilocarpoesaurem Barium (Syst. No. 3698) mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung (PINNER, KOHLHAMMER, B. 34, 734; PINNER, B. 38, 1522). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 145–146° (unter Aufschäumen) (P., K.; P.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol (P., K.).  $[\alpha]_D^{15}$ : –11,7° (1,107 g in 12 ccm Wasser (P., SCHWARZ, B. 35, 200). — Verliert beim Erhitzen 1 Mol.  $H_2O$  unter Bildung eines nicht einheitlichen, sauren, zweibasischen Rückstandes (P., SCH., B. 35, 2451). Die Salze werden durch Silbernitrat oder Mercurichlorid langsam oxydiert (P., SCH.). —  $Ca_3(C_8H_8O_4)_2 + 2H_2O$ . Die wäßr. Lösung erstarrt beim Erwärmen zu einer Gallerte, die beim Abkühlen dünnflüssig wird (P., B. 38, 1523).

Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Erhitzen von aktiver  $\alpha$ -Äthyl-tricarballysäure mit alkoholischer Kalilauge und Äthylbromid auf 100° (PINNER, B. 38, 1523). — Öl.

Triamid  $C_8H_{15}O_3N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch 72-stündiges Erhitzen von akt.- $\alpha$ -Äthyl-tricarballysäuretriäthylester mit methylalkoholischem Ammoniak auf 100° (PINNER, B. 38, 1523). — Nadeln. Zersetzt sich langsam bei 260°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther.

b) **Inaktive  $\alpha$ -Äthyl-tricarballysäure**  $C_8H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht bei der Verseifung des aus Fumarsäurediäthylester und Natriumäthylmalonsäurediäthylester entstehenden Pentan- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäureesters (durch 30-stündiges Kochen mit Salzsäure) und Krystallisation des rohen Gemisches stereoisomerer Säuren aus Eisessig (MICHAEL, B. 33, 3745; vgl. AUWERS, KÖBNER, v. MEYENBURG, B. 24, 2897). Durch Hydrolyse des  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -cyan-tricarballysäure-triäthylesters mittels Schwefelsäure und Erhitzen der resultierenden Säure auf 180° (JOWETT, Soc. 79, 1349). Beim Schmelzen von Homopilopinsäure (Syst. No. 2619) mit Kali (J., Soc. 79, 1343). — Prismen (aus Wasser). F: 147–148° (AV., K., v. M.), 155–157° (M.), 157° (J.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in heißem Äther, unlöslich in Ligroin und Benzol (AV., K., v. M.; J.). —  $Cu_2(C_8H_8O_4)_2 + 5H_2O$  (J.). —  $Ag_2C_8H_8O_4$ . Unlöslich in Wasser (AV., K., v. M.; J.). —  $Ca_2(C_8H_8O_4)_2 + 9H_2O$ . Mikrokristallinisch. Die wäßr. Lösung bildet beim

Erhitzen auf 100° eine feste Gallerte, welche sich beim Abkühlen verflüssigt (J.). —  $Ba_3(C_8H_8O_6)_2 + 7H_2O$ . Krystallinisch. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem. Verliert bei 180° nur 6 Moleküle Krystallwasser (J.).

**Triäthylester**  $C_{14}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure durch Äthylalkohol und Schwefelsäure (JOWETT, Soc. 79, 1350). Aus dem in Natriumdicarbonat löslichen Produkt der Einw. von Natriummäthylmalonester auf Fumarsäureester bei der Destillation (unter Abspaltung von Kohlendioxyd) (MICHAEL, B. 33, 3745). — Öl.  $K_{p13}$ : 173–176° (M.);  $K_{p16}$ : 170–175° (J.).

11. **3-Methoxyäthylsäure-pentandisäure, 2-Methyl-3-äthylsäure-pentandisäure,  $\beta$ -[ $\alpha$ -Carboxy-äthyl]-glutarsäure**  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Aus Methylcincholoiponsäureester-Jodmethylester (Syst. No. 3274) durch Kali schmelze (SKRAUP, M. 21, 901). Durch Einw. von Natriummäthylmalonsäureester auf Methylglutaconsäureester  $C_4H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und darauffolgende Verseifung des entstandenen Tetracarbonsäureesters mit kochender Salzsäure (S., M. 21, 907). — Prismen (aus Wasser). F: 138,5–140°. —  $Ag_3C_8H_8O_6$ .

12. **2,3-Dimethyl-2-methylsäure-pentandisäure.  $\beta$ -Methyl-butan- $\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure**  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Aus  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure-diäthylester bei der Hydrolyse mit methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte als Nebenprodukt (THORPE, YOUNG, Soc. 33, 358). Der Triäthylester entsteht aus Natriummethylmalonsäureester und Crotonsäureester in siedendem Alkohol (MICHAEL, B. 33, 3747). — Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). F: 165° (Zers.) (TH., Y.). — Geht beim Erhitzen auf 200° unter Entwicklung von Kohlendioxyd in eine Mischung von „cis“- und „trans“- $\alpha,\beta$ -Dimethyl-glutarsäure über (TH., Y.).

**Triäthylester**  $C_{14}H_{24}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe bei der Säure. — Öl.  $K_{p10}$ : 160,5–161° (korr.) (MICHAEL, B. 33, 3747). — Reagiert in Äther lebhaft mit Natrium unter Bildung einer in Äther löslichen Verbindung.

**Mononitril,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure**  $C_8H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht durch Kondensation von Natriumcyanessigester mit Crotonsäureäthylester und Behandlung des entstehenden Natriumderivats mit Methyljodid; man verseift mit methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte (THORPE, YOUNG, Soc. 33, 355). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 132–133°. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entstehen „trans“- $\alpha,\beta$ -Dimethyl-glutarsäure und  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-glutarimid.

**Diäthylester-nitril,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure-diäthylester**  $C_{12}H_{19}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe bei  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure. — Farbloses Öl.  $K_{p20}$ : 185° (THORPE, YOUNG, Soc. 33, 355). — Liefert bei der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure ein Gemisch von „cis“- und „trans“- $\alpha,\beta$ -Dimethyl-glutarsäure (DARBISHIRE, THORPE, Soc. 37, 1719).

13. **2,2-Dimethyl-3-methylsäure-pentandisäure.  $\gamma$ -Methyl-butan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -carboxy-glutarsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-tricarballysäure**  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben Iso-camphoronsäure (S. 835) und Oxytrimethylbernsteinsäure (Syst. No. 242) bei längerem Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Pinonsäure  $C_{10}H_{16}O_3$  (Syst. No. 1284), gelöst in Soda, mit 6–8 Mol.-Gew. Kaliumpermanganat (TIEMANN, SEMMLER, B. 28, 1349). Entsteht beim Erwärmen von  $\alpha$ -Keto-isocamphoronsäure  $C_8H_{12}O_4$  (Syst. No. 302), gelöst in Wasser, mit Bleisuperoxyd und etwas Essigsäure (BAEYER, B. 29, 2792). Durch 4-tägiges Erhitzen von Dihydroxycamphocansäure  $C_8H_{16}O_4$  (Syst. No. 1100) mit verdünnter Salpetersäure (JAGELKI, B. 32, 1509). Bei 6-tägigem Kochen von Fenchon  $C_{10}H_{16}O$  (Syst. No. 618) mit konz. Salpetersäure (GARDNER, COCKBURN, Soc. 73, 708). Man kondensiert  $\alpha'$ -Brom- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-bernsteinsäure-diäthylester mit Natriumcyanessigester und behandelt das Produkt mit konz. Salzsäure (BONE, SPRANKLING, Soc. 31, 49). Durch 30-stündiges Kochen des  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -cyan-tricarballysäure-triäthylesters mit der 3-fachen Menge 10%iger Salzsäure neben  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-tricarballysäure-imid (BARTHE, C. r. 125, 183; BL. [3] 21, 179; HALLER, BLANC, C. r. 131, 21; Bo., Sp.). Entsteht sehr rein durch Verseifen des  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-tricarballysäure-imids (Syst. No. 3367) mit wäbr. Kalilauge (H., BL.). — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). F: 143° (Bo., Sp.), 143–144° (BARTHE), 147° (T., S.), 152° (G., C.), 156–157° (BAEYER), 157–158° (J.; H., BL.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther,

Aceton (G., C.) und in Eisessig (BARTHE); schwer löslich in Chloroform (H., BL.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $3,18 \times 10^{-4}$  (Bo., SP.). — Zerfällt beim Erhitzen in  $H_2O$  und ein Anhydrid  $C_8H_{10}O_6$  (Syst. No. 2620) (T., S.). Dieses entsteht auch bei Einw. von Acetylchlorid (G., C.). Beim Eintragen des durch Erwärmen mit Brom und Phosphortribromid erhaltenen  $\alpha'$ -Brom-derivates in siedendes Wasser entsteht  $\alpha'$ -Oxy- $\alpha,\alpha$ -dimethyltricarballesäure-cis-lacton (Syst. No. 2621) (BAEYER, B. 29, 2794; BAEYER, VILLIGER, B. 30, 1960). —  $Ba_3(C_8H_8O_6)_2 + H_2O$ . Unlöslich in Wasser (BARTHE). —  $Pb_3(C_8H_8O_6)_2$ . Unlösliches Pulver (G., C.).

**Monomethylester** (durch Veresterung entstehend)  $C_9H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch direkte Esterifizierung der Säure oder Auflösen ihres Anhydrids  $C_8H_{10}O_6$  in Methylalkohol (BONE, SPANKLING, Soc. 81, 44; vgl. WEGSCHEIDER, M. 23, 366). — Öl. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $1,803 \times 10^{-4}$  (B., S.). —  $Ag_3C_9H_{14}O_6$  (B., S.).

**Monomethylester** (durch Verseifung des Trimethylesters entstehend)  $C_9H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?). Zur Konstitution vgl. WEGSCHEIDER, M. 23, 366. — B. Durch partielle Hydrolyse des Trimethylesters (BONE, SPANKLING, Soc. 81, 44). — Öl. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $8,65 \times 10^{-5}$  (B., S.). —  $Ag_3C_9H_{14}O_6$  (B., S.).

**Trimethylester**  $C_{11}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Dickes Öl.  $Kp_{33}$ :  $170-174^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,1403.  $n_D^{20}$ : 1,4417 (BONE, SPANKLING, Soc. 81, 44).

**Triäthylester**  $C_{14}H_{24}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .  $Kp_{15}$ :  $172-174^\circ$  (GARDNER, COCKBURN, Soc. 73, 710).

**14. 2-Methyl-2,3-dimethylsäure-pentansäure-(1), Pentan- $\beta,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_8H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester**  $C_{14}H_{24}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Butan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylester, Natriumäthylat und Methylchlorid (BISCHOFF, WALDEN, B. 22, 1817; B., MINTZ, B. 23, 647). Aus Natrium-Methylmalonsäurediäthylester und  $\alpha$ -Brom-buttersäure-äthylester (B., M.). —  $Kp$ :  $281,6^\circ$  (korr.) (B., M.).  $D_4^{20}$ : 1,055 (B., M.).  $n_D^{20}$ : 1,4344 (B., M.). Dispersion: B., M. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen fumaroide und maleinoide Methyläthylbernsteinsäure (B., W.).

**Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{12}H_{18}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . B. Beim Eintragen von  $\alpha$ -Brom-buttersäure-äthylester in eine alkoholische Lösung von Natrium-Cyanpropionsäure-äthylester (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, Jk. 21, 384; C. 1890 II, 43). — Flüssig.  $Kp$ :  $275-278^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,0542. — Liefert beim Verseifen mit Salzsäure hauptsächlich fumaroide neben weniger maleinoider Methyläthylbernsteinsäure.

**15. 2,4-Dimethyl-2-methylsäure-pentandisäure, Pentan- $\beta,\beta,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure**  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester**  $C_{14}H_{24}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl.: AUWERS, JACKSON, B. 23, 1600; BONE, PERKIN, Soc. 67, 431. — B. Aus  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester, Methylmalonsäureester und Natrium in Alkohol bei  $100^\circ$  (BISCHOFF, MINTZ, B. 23, 649). —  $Kp$ :  $284^\circ$  (korr.) (B., M.).  $D_4^{20}$ : 1,055 (B., M.).  $n_D^{20}$ : 1,4337 (B., M.). Dispersion: B., M. — Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-glutarsäure (B., M.; vgl. AV., J.).

**Diäthylester-nitril,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure-diäthylester**  $C_{12}H_{18}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . B. Aus dem Kondensationsprodukt von  $\alpha$ -Methyl-acrylsäure-ester und Natriumcyanessigester durch Behandlung mit Methyljodid (HOWLES, UDALL, THORPE, NEALE, Soc. 77, 949). — Flüssig.  $Kp_{20}$ :  $181-185^\circ$ . — Gibt beim Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge, dann mit konz. Salzsäure  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-glutarimid neben freier „trans“-Dimethylglutarsäure.

**16. 3,3-Dimethyl-2-methylsäure-pentandisäure,  $\beta,\beta$ -Dimethyl-propan- $\alpha,\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure**  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht, wenn man 160 g Malonsäureester in die warme Lösung von 23 g Natrium in 250 g absolutem Alkohol gießt, 80 g  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäureester hinzufügt, 8 Stunden auf  $60^\circ$  und 8 Stunden auf dem Wasserbade

erhitzt; man verseift den Ester durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, Soc. 69, 1472; AUWERS, B. 28, 1130; A. 292, 145). Die Säure entsteht bei der Einw. alkoholischen Kalis auf  $\beta,\beta$ -Dimethyl-propan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (LAWRENCE, P. Ch. S. No. 205). — Körner. F:  $172^\circ$  (L.). Erweicht bei  $168^\circ$  und zersetzt sich bei  $173^\circ$  unter Gasentwicklung (P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Äther (P.). Wird aus der wäßr. Lösung durch Chlorwasserstoff gefällt (P.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht  $\beta,\beta$ -Dimethyl-glutarsäure (P.). —  $Ag_2C_8H_{12}O_6$ . Niederschlag (P.).

Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe bei der Säure. — Flüssig.  $Kp_{75}$ :  $194^\circ$  (AUWERS, B. 28, 1131);  $Kp_{60}$ :  $203^\circ$  (P., Soc. 69, 1472).  $D_{20}^{25}$ : 1,064 (Au.). — Beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht  $\beta,\beta$ -Dimethyl-glutarsäure (Au.). Beim Behandeln der Natriumverbindung mit [ $\beta$ -Brom-äthyl]-phenyläther entsteht Bis-[phenoxyäthyl]-malonsäureester (Syst. No. 516) (P., Soc. 69, 1500).

Monoäthylester-mononitril,  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure-monoäthylester  $C_{10}H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Neben wenig Diäthylesternitril (s. u.) aus Cyanessigester, Natriumäthylat und Dimethylacrylsäureäthylester (PERKIN, THORPE, Soc. 75, 52). — Dickes Öl. — Spaltet bei der Destillation Kohlendioxyd ab und geht in  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -cyan-buttersäure über.

Diäthylester-nitril,  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure-diäthylester  $C_{12}H_{19}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Entsteht in geringer Menge neben dem Monoäthylestermononitril (s. o.) durch Kondensation von Cyanessigester mit Dimethylacrylsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat (PERKIN, THORPE, Soc. 75, 52). —  $Kp_{30}$ :  $190^\circ$ .

Dinitril,  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha,\gamma$ -dicyan-buttersäure  $C_8H_{10}O_2N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt 1 Tl. Aceton mit 3–4 Tln. Cyanessigsäure unter Zusatz von cyanessigsaurem Äthylamin (KNOEVENAGEL, D. R. P. 162281; C. 1905 II, 726). — F:  $196$ – $197^\circ$ .

17. 2,3-Dimethyl-3-methylsäure-pentandisäure,  $\beta$ -Methyl-butan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\beta$ -carboxy-glutarsäure,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-tricarballysäure  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht aus  $\beta$ -Methyl-butan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäureester durch siedende Salzsäure neben einer diastereoisomeren Säure (MICHAEL, B. 33, 3764). — Prismen (aus Wasser). F:  $196$ – $198^\circ$ .

18. 3-Methyl-2,3-dimethylsäure-pentansäure-(1),  $\beta$ -Methyl-butan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure  $C_8H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Äthylester-dinitril,  $\beta$ -Methyl- $\alpha,\beta$ -dicyan-valeriansäure-äthylester  $C_{10}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 5,6 g Natrium, 70 g Alkohol, 28 g Cyanessigester und 25 g Methyläthylketoncyanhydrin (HIGSON, THORPE, Soc. 89, 1467). — Farbloses Öl.  $Kp_{20}$ :  $162^\circ$ . — Liefert bei der Verseifung  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyl-bernsteinsäure.

19. 2-Methyl-3,3-dimethylsäure-pentansäure-(1), Pentan- $\beta,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Natrium-Äthylmalonsäurediäthylester und  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester oder aus Natrium-Propan- $\alpha,\beta$ -tricarbonsäuretriäthylester und Äthyljodid (BISCHOFF, MINTZ, B. 23, 648, 660). —  $Kp$ :  $282,8^\circ$  (korr.);  $D_4^{20}$ : 1,0608;  $n_D^{20}$ : 1,4374; Dispersion: B., M. — Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen fumaroide und maleinoide Methyläthylbernsteinsäure.

Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester  $C_{12}H_{19}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Eintragen von  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester in eine alkoholische Lösung von Natrium- $\alpha$ -Cyan-buttersäure-äthylester (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, Zh. 21, 384; C. 1890 II, 43). — Flüssig.  $Kp$ :  $283$ – $285^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,0172. — Liefert beim Verseifen mit Salzsäure hauptsächlich maleinoide neben weniger fumaroider Methyläthylbernsteinsäure.

20. 2-Methyl-3,3-dimethylsäure-pentansäure-(5),  $\gamma$ -Methyl-butan- $\alpha,\beta,\beta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure  $C_8H_{12}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Äthan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-triäthyl-

ester, Natriumäthylat und Isopropyljodid (WALTZ, A. 214, 60). — Die freie Säure schmilzt bei  $145^\circ$  und zerfällt dabei in Isopropylbernsteinsäure und Kohlendioxyd (HJELT, B. 16, 2622).

21. **3.4-Dimethyl-2-methylsäure-pentandisäure,  $\beta$ -Methyl-butan- $\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha'$ -carboxy-glutarsäure**  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Durch Verseifung des  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha'$ -cyan-glutarsäurediäthylesters (BLAISE, C. r. 136, 243). — Verliert bei  $145^\circ$  Kohlendioxyd.

Diäthylester-nitril,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha'$ -cyan-glutarsäure-diäthylester  $C_{12}H_{18}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Tiglinsäureäthylester oder Angelicasäureäthylester und Natriumcyanessigester (BLAISE, C. r. 136, 243). —  $K_{p17}$ :  $172^\circ$ ;  $K_{p25}$ :  $176^\circ$ .

22. **2.4-Dimethyl-3-methylsäure-pentandisäuren, Pentan- $\beta,\gamma,\delta$ -tricarbonsäuren,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -carboxy-glutarsäuren,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-tricarballysäuren**  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Existiert in drei diastereoisomeren Formen, die bei  $203-204^\circ$ ,  $175-176^\circ$ ,  $148-149^\circ$  schmelzen. Sie entstehen bei der Hydrolyse von  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -cyan-tricarballysäuretriäthylester mit Schwefelsäure; bei der Hydrolyse mit Salzsäure treten nur die beiden ersten Säuren auf (ZELINSKY, TSCHERNOSWITOW, B. 29, 334; vgl. BONE, SPRANKLING, Soc. 81, 40).

a) Säure vom Schmelzpunkt  $203-204^\circ$ , „trans- $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-tricarballysäure“  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Abspaltung von Wasser bei  $203-204^\circ$  (ZELINSKY, TSCHERNOSWITOW, B. 29, 334), bei  $206-207^\circ$  (BONE, SPRANKLING, Soc. 81, 41). 100 Tle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  2,73 Tle. (Z., T.). Schwer löslich in siedendem Aceton, unlöslich in Benzol, Ligroin, Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Äther (Z., T.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ :  $4,2 \times 10^{-4}$  (ZELINSKY, B. 29, 617);  $k$  bei  $25^\circ$ :  $4,45 \times 10^{-4}$  (B., S.). — Bei  $210^\circ$  entsteht das Anhydrid der Säure vom Schmelzpunkt  $148-149^\circ$  (Z., T.). Geht beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf  $180^\circ$  unter Druck in die Säure vom Schmelzpunkt  $174^\circ$  über (B., S.). —  $Ag_2C_8H_8O_6$  (B., S.).

b) Säure vom Schmelzpunkt  $175-176^\circ$ , „cis- $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-tricarballysäure“  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Aceton + Toluol). F:  $175-176^\circ$  (ZELINSKY, TSCHERNOSWITOW, B. 29, 336),  $174^\circ$  (BONE, SPRANKLING, Soc. 81, 41). 100 Tle. Wasser lösen bei  $17^\circ$  19,56 Tle. (Z., T.). Leicht löslich in Aceton, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin (Z., T.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ :  $5,4 \times 10^{-4}$  (Z., B. 29, 617);  $k$  bei  $25^\circ$ :  $5,45 \times 10^{-4}$  (B., S.). — Geht beim Schmelzen in ihr Anhydrid (Syst. No. 2620) über (Z., T.). Verwandelt sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf  $210^\circ$  teilweise in die Säure vom Schmelzpunkt  $203-204^\circ$  (Z., T.; B., S.). —  $Ag_2C_8H_8O_6$  (B., S.).

c) Säure vom Schmelzpunkt  $148-149^\circ$ , „cis- $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-tricarballysäure“  $C_8H_{12}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Nadeln (aus Wasser). F:  $148-149^\circ$  (ZELINSKY, TSCHERNOSWITOW, B. 29, 336),  $143^\circ$  (BONE, SPRANKLING, Soc. 81, 41). Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton, sehr wenig in heißem Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroin (Z., T.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ :  $5,1 \times 10^{-4}$  (Z., B. 29, 617);  $k$  bei  $25^\circ$ :  $5,72 \times 10^{-4}$  (B., S.). — Verwandelt sich beim Umkrystallisieren aus Salzsäure in die Säure vom Schmelzpunkt  $175-176^\circ$  (B., S.); beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $190-200^\circ$  in die Säure vom Schmelzpunkt  $203-204^\circ$  (Z., T.).

23. **4-Methyl-2.3-dimethylsäure-pentansäure-(1),  $\gamma$ -Methyl-butan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_8H_{12}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Natrium-Malonsäurediäthylester mit  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäureäthylester; wird durch konz. alkoholische Kalilauge verseift (ROSER, A. 220, 274; SCHLEICHER, A. 267, 121). — Krystalle (aus Wasser). F:  $160^\circ$  (Zers.) (R.; SCH.). — Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in Isopropylbernsteinsäure und Kohlendioxyd (R.; SCH.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (R.); weniger in Chloroform oder Petroläther (SCH.). —  $Ag_2C_8H_8O_6$ . Sehr wenig löslich in Wasser (SCH.). —  $Ba_2(C_8H_8O_6)_2$ . Kleisterartig (SCH.).

Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe bei der Säure. — Flüssigkeit von bitterem Geschmack.  $K_p$ :  $276-278^\circ$  (ROSER, A. 220, 274);  $K_{p17}$ :  $180-182^\circ$  (BENTLEY, PERKIN, THORPE, Soc. 69, 273).

Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester  $C_{12}H_{18}O_6N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natrium-Cyanessigester und  $\alpha$ -Brom-

isovaleriansäureäthylester (BONE, SPANKLING, *Soc.* 77, 658). — Flüssig.  $Kp_{10}$  11: 165° bis 167°.  $D_4^0$ : 1,0620.  $n_D$ : 1,4413.

24. **2.3.3-Trimethyl-2-methylsäure-butandisäure,  $\gamma$ -Methyl-butan- $\beta,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trimethyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_8H_{14}O_6 = (CH_3)_3C(CO_2H) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

Diäthylester-nitril,  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trimethyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester  $C_{12}H_{20}O_4N = (CH_3)_3C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Entsteht (offenbar in unreinem Zustand) beim Erwärmen äquimolekularer Mengen  $\alpha$ -Cyan-propionsäureester,  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (ZELINSKY, BESREDEKA, *B.* 24, 467; AUWERS, OSWALD, *A.* 265, 284).  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyanbernsteinsäurediäthylester wird mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Natriumäthylat versetzt und mit 1 Mol.-Gew.  $CH_3I$  behandelt (BONE, SPANKLING, *Soc.* 75, 855). — Flüssig.  $Kp_{17}$ : 150–155°;  $Kp_{26}$ : 195–203°;  $Kp_{112}$ : 203° bis 208° (A., O.);  $Kp_{20}$ : 157–158°;  $D_4^0$ : 1,0628;  $n_D$ : 1,4413 (B., S.). — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder mit Salzsäure Trimethylbernsteinsäure (S. 690) (B., S.; vgl. Z., B.; A., O.). Wird das Einwirkungsprodukt von  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester auf Natrium- $\alpha$ -Cyan-propionsäureester (offenbar Gemisch von Trimethylcyanbernsteinsäureester mit einem Isomeren) mit KOH verseift, das Verseifungsprodukt mit HCl in Freiheit gesetzt und auf 200° erhitzt, so erhält man  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -cyan-buttersäure, Trimethylbernsteinsäure und die beiden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-glutarsäuren (S. 682) (BONE, PERKIN, *Ch. N.* 71, 208; *Soc.* 67, 423).

Äthylester-dinitril,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha,\beta$ -dicyan-buttersäure-äthylester  $C_{10}H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2C(CN) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Natriumverbindung des  $\alpha,\beta$ -Dicyan-isovaleriansäureäthylesters mit überschüssigem Methyljodid (HIGSON, THORPE, *Soc.* 89, 1466). — Öl.  $Kp_{20}$ : 150°. — Liefert bei der Verseifung Trimethylbernsteinsäure.

## 25. Tricarbonsäure $C_8H_{14}O_6$ , ungewisser Konstitution.

Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = C_5H_9(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ . B. Aus Natrium- $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha,\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure-triäthylester und Methyljodid bei 100° (MICHAEL, *B.* 33, 3749). — Öl.  $Kp_{10}$ : 166–167°. — Einw. von Natrium in Äther: Mi.

## 6. Tricarbonsäuren $C_8H_{14}O_6$ .

1.  **$\alpha$ -Methylsäure-octandisäure, Suberocarbonsäure, Korksäure-carbonsäure**  $C_8H_{14}O_6 = C_8H_{11}(CO_2H)_3$ . B. Man behandelt Korksäure mit Chlor und läßt auf das Chlorierungsprodukt KCN einwirken; die gebildete Cyankorksäure verseift man mit Kali (BAUER, GRÖGER, *M.* 1, 510; BAUER, *M.* 4, 341). — Krystalle. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 14° 25,48 Tle. Säure (B.). —  $Ag_2C_8H_{11}O_6$ . Unlöslicher Niederschlag (B., G.). —  $Pb_2(C_8H_{11}O_6)_2$  (bei 150°) (B.). —  $FeC_8H_{11}O_6$  (im Vakuum getrocknet). Hellbrauner Niederschlag (B.).

2. **3.3-Dimethylsäure-heptansäure-(7), Hexan- $\alpha,\delta,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -carboxy-adipinsäure**  $C_8H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Natrium-Äthylmalonsäureester und  $\gamma$ -Chlor-buttersäureester (MONTEMARTINI, *G.* 26 II, 284; MELLOR, *Soc.* 79, 131), sowie durch Erwärmen der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Carboxy-adipinsäure-triäthylesters mit Äthyljodid; der Ester wird mit Salzsäure verseift (LEAN, LEES, *Soc.* 71, 1065). — Krystalle. Schmilzt bei 155–158° unter Entwicklung von Kohlendioxyd (L., L.). — Das durch Eingießen der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes in Silbernitratlösung erhaltene Silbersalz scheint ein Gemisch des dreibasischen Salzes  $Ag_2C_8H_{11}O_6$  mit dem zweibasischen  $Ag_2C_8H_{11}O_6$  zu enthalten (L., L.). Gegen Phenolphthalein ist das dreibasische Bariumsalz neutral (L., L.).

Triäthylester  $C_{12}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe die Säure. — Flüssig.  $Kp_{21}$ : 205–208° (MONTEMARTINI, *G.* 26 II, 284);  $Kp_{21}$ : 200° bis 202° (LEAN, LEES, *Soc.* 71, 1065);  $Kp_{28}$ : 180–183° (MELLOR, *Soc.* 79, 131).

3. **3.4-Dimethylsäure-heptansäure-(1), Hexan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Propyl-tricarballysäure**  $C_8H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man erwärmt Fumarsäurediäthylester mit Natrium-Propylmalonsäurediäthylester

und Alkohol und erhitzt das Reaktionsprodukt längere Zeit mit verdünnter Salzsäure (Auerbach, B. 24, 311, 2898). — Blättchen (aus Wasser). Prismen mit Krystallwasser (bei freiwilliger Verdunstung der Lösung) (A.). Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz: 151–152° (A.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Benzol (A.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,1 \times 10^{-4}$  (Walden, Ph. Ch. 10, 565). —  $Ag_2C_6H_{11}O_6$ . Niederschlag (A.).

4. **4.4-Dimethylsäure-heptansäure-(1), Hexan- $\alpha,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Propyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure**  $C_6H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)$ .

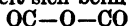
Triäthylester  $C_{11}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natrium-Propan- $\alpha,\gamma$ -tricarbonsäuretriäthylester und Propyljodid beim Kochen (Mellor, Soc. 79, 129). — Öl.  $Kp_{25}$ : 180–185°.

5. **2.3-Dimethyl-2-methylsäure-hexandisäure,  $\gamma$ -Methyl-pentan- $\alpha,\delta,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -carboxy-adipinsäure**  $C_8H_{14}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Man verseift den  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-adipinsäure-diäthylester (s. u.) durch 2-tägiges Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge (Noyes, Cox, Am. Soc. 25, 1096). — Körner. F: 159°. — Liefert beim Erhitzen auf 200°  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-adipinsäure.

Diäthylester-nitril,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-adipinsäure-diäthylester  $C_{12}H_{21}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Methyljodid und Natriumäthylat auf  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-adipinsäure-diäthylester (Noyes, Cox, Am. Soc. 25, 1096). —  $Kp_{25}$ : 181–194°.

6. **2.2-Dimethyl-3-methylsäure-hexandisäure,  $\delta$ -Methyl-pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -carboxy-adipinsäure**  $C_8H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

a) Präparat von Perkin, Thorpe. B. Aus  $\delta$ -Methyl- $\gamma$ -cyan-pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure-triäthylester durch Kochen mit Schwefelsäure (W. H. Perkin jun., Thorpe, Soc. 85, 135). — Prismen oder Blättchen (aus Äther). F: 155–157°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Äther. — Verwandelt sich beim Erhitzen unter 45 mm Druck in ein Anhydrid



von der Zusammensetzung  $(CH_3)_2\dot{C} \text{---} \dot{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Unterwirft man das Tri-natriumsalz der Einw. von Essigsäureanhydrid, so entsteht die Dimethyl-cyclopentan-carbonsäure  $(CH_3)_2\dot{C} \begin{matrix} CH(CO_2H) - CH_2 \\ CO \text{---} \dot{CH} \end{matrix}$ .

Triäthylester  $C_{11}H_{20}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure (W. H. Perkin jun., Thorpe, Soc. 85, 136). — Farbloses Öl.  $Kp_{40}$ : ca. 195°.

Monoäthylester-mononitril,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -cyan-adipinsäure-monoäthylester  $C_{11}H_{19}O_4N = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?). B. Aus  $\delta$ -Methyl- $\gamma$ -cyan-pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure-monoäthylester  $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CN)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  durch Erhitzen auf 150° (W. H. Perkin jun., Thorpe, Soc. 85, 138). — Zähes Öl.  $Kp_{60}$ : 245–250°.

b) Präparat von Bone, Sprankling. B. Durch Hydrolyse des aus Bromtrimethyl-bernsteinsäureester und Natriumcyanessigester entstehenden Cyanesters mit konz. Salzsäure (Bone, Sprankling, Soc. 81, 57). — Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 137–138°. — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Essigsäure und Trimethylbernsteinsäure.

7. **2.2-Dimethyl-5-methylsäure-hexandisäure,  $\delta$ -Methyl-pentan- $\alpha,\alpha,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -carboxy-adipinsäure**  $C_8H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Bei der Oxydation von Dihydroisolauronsäure (Syst. No. 1284) mit Natriumhypobromit (Blanc, C. r. 130, 841; Bl. [3] 23, 278). Durch Verseifen des  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -cyan-adipinsäurediäthylesters mittels alkoholischer Kalilauge (B. C. r. 139, 67; Bl. [3] 83, 893). Der Triäthylester entsteht aus Natriummalonester und (nicht rein isoliertem)  $\gamma$ -Brom- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-buttersäureester in Alkohol bei 120° (B. C. r. 142, 1085; 145, 682; Bl. [4] 3, 288). — Prismen. Schmilzt bei 167–168° (unter Verlust von  $CO_2$ ).

Schwer löslich in Wasser. — Geht beim Erhitzen auf  $180^\circ$  unter Abspaltung von Kohlendioxyd in  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-adipinsäure über.

**Triäthylester**  $C_{15}H_{26}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure. — Farbloses Öl.  $Kp_{12}$ :  $175^\circ$  (BLANC, *C. r.* **142**, 1085; **145**, 682; *Bl.* [4] **3**, 288). — Geht beim Kochen mit Salzsäure in  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-adipinsäure über (B., *Bl.* [4] **3**, 288).

**Diäthylester-nitril,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -cyan-adipinsäure-diäthylester**  $C_{13}H_{21}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kondensation des (nicht rein erhaltenen)  $\gamma$ -Brom- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-buttersäureäthylesters mit Natriumcyanessigester (BLANC, *C. r.* **139**, 67; **141**, 203; *Bl.* [3] **33**, 892, 902). — Flüssig.  $Kp_{15}$ :  $205^\circ$ ;  $Kp_{10}$ :  $180^\circ$ ;  $Kp_6$ :  $175^\circ$ . — Liefert beim Verseifen mittels alkoholischer Kalilauge eine in Prismen vom Schmelzpunkt  $167^\circ$  krystallisierende Säure, die beim Erhitzen auf  $180^\circ$  in  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-adipinsäure übergeht.

8. **2,5-Dimethyl-2-methylsäure-hexandisäure, Hexan- $\beta,\beta,\epsilon$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha$ -carboxy-adipinsäure**  $C_9H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

**Mononitril, Methyl- $[\gamma$ -cyan-butyl]-malonsäure**  $C_9H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Aus dem Dimethylecyclopentanoncarbonsäureäthylester  $(CH_3)(NC)C \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  beim Erhitzen mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 706). — Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). F:  $106^\circ$ . — Zerfällt bei  $170^\circ$  in Kohlendioxyd und  $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -cyan-n-capronsäure. —  $Ag_2C_9H_{11}O_4N$ . Weiße Krystalle.

9. **2-Methyl-3,3-dimethylsäure-hexansäure-(1), Hexan- $\beta,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_9H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester**  $C_{15}H_{26}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Propylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-propionsäureester (BISCHOFF, *B.* **29**, 976). —  $Kp$ :  $280-285^\circ$ .

**Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{13}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natrium- $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäureester und Propyljodid beim Kochen in alkoholischer Lösung (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **77**, 1302). — Öl.  $Kp_{24}$ :  $169-171^\circ$ .  $D_4^{20}$ : 1,0501.  $n_D^{20}$ : 1,4428.

10. **2-Methyl-3,3-dimethylsäure-hexansäure-(6),  $\delta$ -Methyl-pentan- $\alpha,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure**  $C_9H_{14}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht aus 55 g Isopropylmalonsäureester, 50 g  $\beta$ -Jod-propionsäureester und Natriumäthylat (aus 6 g Natrium und 75 g Alkohol) (AUWERS, TITHERLEY, *A.* **292**, 217; HEINKE, W. H. PERKIN jun., *Soc.* **69**, 1506); man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge (H., P.). — Sirup. Wird aus der wäBr. Lösung durch Salzsäure nicht gefällt.

**Diäthylester**  $C_{13}H_{22}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 18-stündigem Kochen des Triäthylesters mit Salzsäure (AUWERS, TITHERLEY, *A.* **292**, 217). — Platten (aus verdünnter Essigsäure). F:  $68-69^\circ$ . Siedet gegen  $300^\circ$  fast unzersetzt. Leicht löslich in Benzol, Essigester, Alkohol, Äther und Chloroform. —  $AgC_{13}H_{21}O_6$ . Niederschlag.

**Triäthylester**  $C_{15}H_{26}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe die Säure. — Dickflüssig.  $Kp_{100}$ :  $228-230^\circ$  (HEINKE, W. H. PERKIN jun., *Soc.* **69**, 1507).  $Kp_{33}$ :  $197^\circ$ ;  $D^{20}$ : 1,0567 (AUWERS, TITHERLEY, *A.* **292**, 217).

11. **2-Methyl-3,4-dimethylsäure-hexansäure-(6),  $\delta$ -Methyl-pentan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Isopropyl-tricarballylsäure**  $C_9H_{14}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kondensation von Fumarsäurediäthylester mit Natrium-Isopropylmalonsäurediäthylester und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (AUWERS, *B.* **24**, 311, 2899). — Blättchen oder Prismen (aus Wasser). F:  $161-162^\circ$  (A.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $4,3 \times 10^{-4}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 565).

$Ag_2C_9H_{11}O_6$  (A.).

12. *5-Methyl-2,3-dimethylsäure-hexansäure-(1), δ-Methyl-pentan-α,α,β-tricarbonsäure, α-Isobutyl-α'-carboxy-bernsteinsäure*  $C_9H_{14}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Triäthylester  $C_{15}H_{26}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. α-Brom-isobutylester wird im geschlossenen Rohr mit Natriummalonester 16 Stunden lang auf 135–140° erhitzt (BEATTY, *Am.* **30**, 239). — Flüssig.  $K_{p15}$ : 176–177°.

Diäthylester-nitril, α-Isobutyl-α'-cyan-bernsteinsäure-diäthylester  $C_{13}H_{21}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natriumcyanessigester und α-Brom-isobutylester bei 100° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **77**, 1299). — Öl.  $D_4^{20}$ : 1,0455.  $n_D^{20}$ : 1,4408.

13. *2-Methyl-3,5-dimethylsäure-hexansäure-(6), δ-Methyl-pentan-α,α,γ-tricarbonsäure, α-Isopropyl-α'-carboxy-glutarsäure*  $C_9H_{14}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Malonsäureester, Natrium-äthylat und α-Isopropyl-acrylsäureester. Man verseift den Ester (4 Tle.) durch Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von 5 Tln. Kaliumhydroxyd, verjagt durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser allen Methylalkohol, säuert dann an und schüttelt 10mal mit alkoholfreiem Äther aus; die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand im doppelten Volumen Wasser gelöst und durch Chlorwasserstoff gefällt (W. H. PERKIN jun., *Soc.* **69**, 1491). Der Triäthylester entsteht auch aus Natriummalsäureester und α-Brom-α,β-dimethyl-buttersäureäthylester (P., *Soc.* **69**, 1498). — Krusten. Schmilzt rasch erhitzt bei 165° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, mäßig in Äther. — Zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und α-Isopropyl-glutarsäure. —  $Ag_3C_9H_{11}O_6$ . Amorpher Niederschlag.

Triäthylester  $C_{15}H_{26}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure. — Dickflüssig.  $K_{p45}$ : 208–210° (W. H. PERKIN jun., *Soc.* **69**, 1491).

14. *2,5-Dimethyl-3-methylsäure-hexandisäure, Hexan-β,γ,ε-tricarbonsäure, α,α'-Dimethyl-β-carboxy-adipinsäure*  $C_9H_{14}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Kondensation der Natriumverbindung des α-Methyl-α'-cyan-bernsteinsäureesters mit α-Brom-isobuttersäureester in Toluol bei 150–180° und nachfolgende Verseifung des Produktes (HENSTOCK, SPRANKLING, *Soc.* **91**, 357). Durch Erhitzen der Natriumverbindung des α-Methyl-α'-cyan-bernsteinsäureesters mit α-Methyl-acrylsäureester auf dem Wasserbade und nachfolgende Verseifung des Reaktionsproduktes mittels konz. Salzsäure (H., S., *Soc.* **91**, 358). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther).  $F$ : 107°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,61 \times 10^{-4}$ . —  $Ag_3C_9H_{11}O_6$ .

15. *2-Methyl-4,4-dimethylsäure-hexansäure-(1), Hexan-β,δ,δ-tricarbonsäure, α-Methyl-α-äthyl-α'-carboxy-glutarsäure*  $C_9H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl.: BISCHOFF, *B.* **24**, 1053. — B. Der Triäthylester entsteht aus Natrium-Äthylmalonsäurediäthylester, gelöst in Alkohol und α-Brom-isobuttersäureäthylester (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **23**, 651; B., *B.* **24**, 1053). Der Triäthylester entsteht aus der Natriumverbindung des (nicht rein gewonnenen) α-Methyl-α'-carboxy-glutarsäuretriäthylesters und Äthyljodid (B., M., *B.* **23**, 652; B., *B.* **23**, 3396); man verseift den Triäthylester durch Kochen mit wäßr.-alkoholischer Kalilauge (B., *B.* **24**, 1053). —  $F$ : 166,5° (Zers.) (B.). Fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Eisessig (B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $9,7 \times 10^{-3}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 575). — Zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und α-Methyl-α'-äthyl-glutarsäuren (B.).

Triäthylester  $C_{15}H_{26}O_6 = CH_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Siehe die Säure. —  $K_p$ : 294,3° (korr.);  $D_4^{20}$ : 1,0435;  $n_D^{20}$ : 1,4372 (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **23**, 651). — Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure u. a. α-Methyl-α'-äthyl-glutarsäuren (B., M., *B.* **23**, 652, 3410; B., *B.* **24**, 1051, 1054).

16. *2-Methyl-4,4-dimethylsäure-hexansäure-(6), δ-Methyl-pentan-α,β,β-tricarbonsäure, α-Isobutyl-äthan-α,α,β-tricarbonsäure, α-Isobutyl-α-carboxy-bernsteinsäure*  $C_9H_{14}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Darst. Isobutyl-malonester wird in alkoholischer Lösung mit 1 At.-Gew. Natrium versetzt, 1 Mol.-Gew. Monochloressigsäureäthylester zugesetzt, erwärmt und der bei Zusatz von Wasser sich auscheidende Ester mit alkoholischer Kalilauge verseift (FITTIG, THRON, *A.* **304**, 282; BENTLEY,

W. H. PERKIN jun., *Soc.* 73, 63). — Nadeln (aus Äther-Ligroin). Sehr leicht löslich in Wasser, Äther und Alkohol, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. F: 156° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf 180–200° Isobutylbernsteinsäure neben Kohlendioxyd. —  $Ag_2C_8H_{11}O_6$ . Krystallinisch. —  $Ca_2(C_8H_{11}O_6)_2 + 7H_2O$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ba_2(C_8H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$ . Weißes Pulver. Schwer löslich in Wasser.

**Triäthylester**  $C_{15}H_{26}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe die Säure. — Farbloses Öl.  $Kp_{25}$ : 170–180° (BENTLEY, W. H. PERKIN jun., 73, 63).

17. **3,3-Dimethyl-4-methylsäure-hexandisäure,  $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-butan- $\alpha,\beta$ -tricarbonsäure,  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\beta$ -carboxy-adipinsäure**  $C_8H_{14}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Triäthylesters der  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\beta$ -carboxy- $\beta$ -cyan-adipinsäure mit kochender 40%iger Schwefelsäure (W. H. PERKIN jun., THORPE, *Soc.* 75, 901). — Harzige, nicht krystallisierende Masse. —  $Ag_2C_8H_{11}O_6$ . Amorpher Niederschlag. — Calciumsalz: Niederschlag. In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

**Triäthylester**  $C_{15}H_{26}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (W. H. PERKIN jun., THORPE, *Soc.* 75, 902). — Öl.  $Kp$ : 303–305°;  $Kp_{22}$ : 182–183°.

18. **3,3,4-Trimethylsäure-hexan, Hexan- $\gamma,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_8H_{14}O_6 = HO_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(C_2H_5)(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Äthylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-buttersäureester (BISCHOFF, HJELT, B. 21, 2089; BISCHOFF, MINTZ, B. 23, 650), ferner aus dem Triäthylester der  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure durch Einw. von Äthyljodid und Natriumäthylat (B., H.). — Leicht löslich in Wasser. Zerfällt oberhalb 150° in  $CO_2$  und die beiden stereoisomeren  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-bernsteinsäuren.

**Triäthylester**  $C_{14}H_{26}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure. — Flüssig.  $Kp_{758}$ : 280°;  $Kp_{36}$ : 186°;  $D_4^{20}$ : 1,024 (BISCHOFF, HJELT, B. 21, 2093);  $Kp$ : 285,5° (korr.);  $D_4^{20}$ : 1,0527;  $n_D^{20}$ : 1,4375 (BISCHOFF, MINTZ, B. 23, 650). Dispersion: B., M. — Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen die fumaroide und maleinoide  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-bernsteinsäure.

**Diäthylester-nitril,  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{15}H_{21}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von  $\alpha$ -Brom-buttersäure-äthylester auf Kaliumcyanid oder auf Natrium- $\alpha$ -Cyan-buttersäureäthylester (ZELINSKY, BYTSCHICHIN, *Ж.* 21, 170; B. 21, 3399). — Öl.  $Kp$ : 280–286°.  $D_4^{20}$ : 1,0416.

19. **2,2-Dimethyl-3-äthylsäure-pentandisäure, Isocamphoronsäure** („Hydroxycamphoronsäure“)  $C_{12}H_{20}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . Zur Konstitution vgl.: BREDT, B. 26, 3056; W. H. PERKIN jun., THORPE, *Soc.* 75, 897; TIEMANN, B. 33, 2669; P., *Soc.* 81, 246. — B. Bei der Oxydation des Camphers (Syst. No. 618) mit Salpetersäure; ist in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure enthalten (KACHLER, A. 191, 143). Bei der Oxydation von Campherxim mit Salpetersäure (1 Vol. Säure von D: 1,38; 1 Vol. Wasser) (KÖNIGS, B. 26, 2340). Aus  $\beta$ -Brom-campher durch Kochen mit Salpetersäure und Silbernitrat (ARMSTRONG, LOWRY, *Soc.* 81, 1468). Durch Oxydation sowohl aus  $\alpha$ -, wie aus  $\beta$ -Campholensäure (Syst. No. 894) (TIEMANN, B. 30, 259). Durch Oxydation von Dihydro- $\alpha$ -campholensäure (Syst. No. 893) mit Salpetersäure (MAHLA, *Tr.*, B. 33, 1936). Bei der Oxydation von Dioxydihydro- $\alpha$ -campholensäure (Syst. No. 1100) mit Chromsäuregemisch (*Tr.*, B. 29, 3018). Beim Erhitzen von 50 g Pinonsäure (Syst. No. 1284) mit einer Mischung von 150 g Kaliumdichromat, 750 g Wasser und 125 g Schwefelsäure (*Tr.*, SEMMLER, B. 28, 1347). Aus Pinoylameisensäure (Syst. No. 1331a) mit Chromsäure und Schwefelsäure (*Tr.*, B. 29, 2615). Durch Oxydation von Isoketocamphersäure (Syst. No. 292) (THIEL, B. 26, 925; *Tr.*, SEMMLER, B. 28, 1348; *Tr.*, B. 28, 2173). Bei 4-stündigem Erhitzen auf 170° von 1 *Tr.*  $\alpha$ -Oxy-isocamphoronsäurelacton (Syst. No. 2621) mit 20 *Tr.* destillierter Jodwasserstoffsäure (BAEYER, B. 29, 2793). In geringer Menge bei 6-tägigem Kochen von Fenchon (Syst. No. 618) mit konz. Salpetersäure (GARDNER, COCKBURN, *Soc.* 73, 708). Man kondensiert  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutaconsäureester und Cyanessigester in alkoholischer Natriumäthylatlösung und verseift das gebildete Kondensationsprodukt mit Schwefelsäure (PERKIN, *Soc.* 81, 246).

Blätter (aus Essigester + Chloroform) (*Tr.*, SEMMLER, B. 28, 1348); Prismen (aus Salpetersäure, D: 1,2) (THIEL, B. 26, 926). Triklin (v. ZEPHAROVICH, J. 1877, 641). Erweicht,

rasch erhitzt, bei 165° und schmilzt bei 168° (W. H. PERKIN jun., *Soc.* **81**, 258); F: 170° (MAHLA, TIEMANN, *B.* **33**, 1936 Anm.), 166–167° (TL., SEMMLER, *B.* **28**, 1348), 164,5° (KACHLER, *A.* **191**, 148). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem (KA., *A.* **191**, 148), unlöslich in Benzol (TL., *B.* **30**, 259) und in Chloroform, leicht löslich in Alkohol und Äther (TL., *B.* **29**, 3019). — Isocamphoronsäure gibt beim Erhitzen mit (1 Mol.-Gew.) Brom auf 120–125° Isocamphorensäure  $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H : CH \cdot CO_2H$  (Syst. No. 195) (KA., *A.* **191**, 152; TL., SE., *B.* **28**, 1350, 1352). Zerfällt mit konz. Schwefelsäure bei 100° in Kohlenoxyd und Terpenylsäure (Syst. No. 2619) (TL., *B.* **29**, 2613). Isocamphoronsäure gibt mit Bariumchlorid und Ammoniak selbst in der Siedehitze keinen Niederschlag (KA., *A.* **191**, 149); mit Kupferacetat gibt sie erst beim Kochen eine Fällung; ihre Alkalisalze werden aber durch Kupferacetat sofort gefällt (KA.). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Isocamphoronsäure entsteht ein unbeständiges Anhydrid

$$HO_2C \cdot CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \begin{matrix} \diagup \\ (CH_3)_2C \cdot \cdots \cdots CO \end{matrix} O (?)$$

Chloroform leicht löslich ist, sich an feuchter Luft schnell in Isocamphoronsäure zurückverwandelt und, mit konz. Schwefelsäure erwärmt, Terpenylsäure liefert (TL., *B.* **29**, 2613).

$NH_4C_9H_{13}O_6$ . Krystallnadeln. F: 178° (KA., *A.* **191**, 149). —  $Cu_3(C_9H_{11}O_6)_2$  (bei 140°). Blaugrüner, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (TL., *B.* **29**, 3020; vgl. KA., *A.* **191**, 151). —  $Ag_3C_9H_{11}O_6$ . Weißer Niederschlag, ziemlich löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem (KA., *A.* **191**, 151). —  $CaC_9H_{12}O_6 + 2H_2O$ . Nadeln, ziemlich löslich in Wasser (KA., *A.* **191**, 150). —  $Ca_3(C_9H_{11}O_6)_2$  (bei 170°). Gummiartig (KA., *A.* **191**, 150). —  $Ba_3(C_9H_{11}O_6)_2$  (bei 100°). Krystallhaut, leicht löslich in Wasser (KA., *A.* **191**, 151).

**Triäthylester**  $C_{15}H_{26}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen der Säure mit alkoholischer Salzsäure von 3% (TIEMANN, *B.* **29**, 3020). — Sirup.  $Kp_{36}$ : 195–200°.

**20. 3-Methoxyäthyl-2-methylsäure-pentandisäure.  $\beta$ -Isopropyl-propan- $\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure.  $\beta$ -Isopropyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure**  $C_9H_{14}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ . Zur Konstitution vgl.: BLANC, *Bl.* [3] **33**, 900; NOYES, DOUGHTY, *B.* **38**, 948; *Am. Soc.* **27**, 238. *B.* Der Triäthylester entsteht aus  $\gamma$ -Chlor-isocaproonsäure-ester, Natriummalonsäureester und Natriumäthylat in Alkohol unter Umlagerung; man verseift ihn (NOYES, *Am. Soc.* **23**, 399). — Krystalle (aus Wasser). F: 165–175° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Äther. — Gibt beim Erhitzen auf 200°  $\beta$ -Isopropyl-glutarsäure (vgl. BLANC, *Bl.* [3] **33**, 901 Anm.). —  $Ca_3(C_9H_{11}O_6)_2 + 5H_2O$ . Ziemlich löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser.

**Triäthylester**  $C_{15}H_{26}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Siehe die Säure. — Flüssig. —  $Kp_{15}$ : 150–172° (NOYES, *Am. Soc.* **23**, 399).

**Monoäthylester-mononitril,  $\beta$ -Isopropyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure-monoäthylester**  $C_{11}H_{17}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von Natriumcyanessigester auf  $\beta$ -Isopropyl-acrylsäureester, neben dem Diäthylester (HOWLES, THORPE, UDALL, *Soc.* **77**, 943). — Öl. — Gibt bei der Destillation  $\beta$ -Isopropyl- $\gamma$ -cyan-buttersäureäthylester.

**Diäthylester-nitril,  $\beta$ -Isopropyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure-diäthylester**  $C_{13}H_{21}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Cyanessigester und  $\beta$ -Isopropyl-acrylsäureester beim 10-stündigen Erhitzen mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung (HOWLES, THORPE, UDALL, *Soc.* **77**, 943). — Öl.  $Kp_{30}$ : 195°.

**21. 3-Äthyl-2,3-dimethylsäure-pentansäure-(1),  $\beta$ -Äthyl-butan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure.  $\alpha,\alpha$ -Diäthyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_9H_{14}O_6 = (C_2H_5)_2C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Triäthylester**  $C_{15}H_{26}O_6 = (C_2H_5)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und  $\alpha$ -Brom-diäthylessigester (BISCHOFF, MINTZ, *B.* **23**, 651). —  $Kp$ : 289,3°;  $D_4^{20}$ : 1,0447;  $n_D^{20}$ : 1,4373.

**22. 2,3,3-Trimethyl-2-methylsäure-pentandisäure,  $\beta,\beta$ -Dimethyl-butan- $\alpha,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure**  $C_9H_{14}O_6 = (HO_2C)_2C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Diäthylester-nitril,  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure-diäthylester**  $C_{13}H_{21}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Cyanessigester wird in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäureester 15 Stunden lang erhitzt

und das entstandene Produkt mit Methyljodid behandelt (PERKIN, THORPE, *Soc.* 75. 64). — Dickes Öl.  $Kp_{76}$ : 181°.

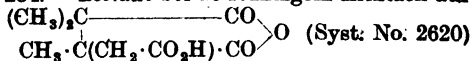
**23. 2.2.3-Trimethyl-3-methylsäure-pentandisäuren,  $\beta,\gamma$ -Dimethyl-butan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tricarbonsäuren,  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trimethyl-tricarballdsäuren, Camphoronsäuren**  $C_9H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution s.: BREDT, *B.* 26, 3050; W. H. PERKIN jun., THORPE, *Soc.* 71, 1169.

a) **Rechtsdrehende Form, d-Camphoronsäure**  $C_9H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *Darst.* Aus den Rückständen der Darstellung von l-Camphersäure aus l-Borneol (ASCHAN, *B.* 28, 17). Man verjagt die Salpetersäure, löst den Rückstand in wenig Wasser und fällt die d-Camphoronsäure durch Barythydrat. Man zersetzt das Bariumsalz durch konz. Salzsäure, extrahiert mit Äther und reinigt die in den Äther übergegangene d-Camphoronsäure durch Darstellung des Calciumsalzes, das man mit warmer Salzsäure zerlegt. — Nadelchen (aus Wasser). Schmilzt bei 158–159° (unter Gasentwicklung). 100 Tle. der Lösung enthalten bei 20° 16,74 Tle. Leicht löslich in wasserhaltigem Äther. Für die Lösung in Wasser bei  $c = 10$  und bei 19,5° ist  $[\alpha] = +27,05^\circ$ . —  $Ca_3(C_9H_{11}O_6)_2 + 12H_2O$ . Gleicht vollständig dem entsprechenden Salze der l-Camphoronsäure. Verliert im Vakuum über Schwefelsäure 4 Mol. Krystallwasser.

b) **Links-drehende Form, l-Camphoronsäure**  $C_9H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von d-Campher (Syst. No. 618) (KACHLER, *A.* 159, 286). Bei der Oxydation von d-Campholsäure (Syst. No. 893) mit Salpetersäure (KA., *A.* 162, 262). Bei der Oxydation von linksdrehender Camphansäure (Syst. No. 2619) mit Chromsäuregemisch (BREDT, *B.* 18, 2989; *A.* 292, 56; MAHLA, TIEMANN, *B.* 28, 2154). Bei der Oxydation von d-Camphersäure (Syst. No. 965) mit Chromsäuregemisch oder Salpetersäure (KA., *A.* 159, 302; KÖNIGS, *B.* 26, 2337; BREDT, *B.* 26, 3048; MAHLA, TIEMANN, *B.* 28, 2154). — *Darst.* Man erhitzt Campher mit der 5-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,4) 3–4 Wochen ununterbrochen auf dem Wasserbade. Beim Erkalten krystallisiert die gebildete Camphersäure größtenteils aus. Die Mutterlauge wird auf dem Wasserbade möglichst von Salpetersäure befreit, dann mit heißem Wasser verdünnt, worauf man durch Bariumcarbonat die Camphersäure als saures Bariumsalz fällt. Das Filtrat wird in der Wärme mit Ätzbaryt neutralisiert. Das gefällte camphoronsäure Barium wird mit Salpetersäure (D: 1,4) zum dünnen Brei angerührt und längere Zeit erwärmt, wobei Bariumnitrat ausfällt; aus dem Filtrat krystallisiert Camphoronsäure nach einiger Zeit aus (BREDT, *A.* 292, 75; vgl. *A.* 226, 251; KA., *Sp.*, *M.* 6, 175).

Krystallisiert aus Wasser in feinen Nadeln oder in großen wasserklaren Krystallen (ASCHAN, *A.* 302, 52). Der Schmelzpunkt hängt stark ab von der Art der Bestimmung (vgl. BREDT, *A.* 292, 76); bei raschem Erhitzen der feingepulverten Substanz fand ASCHAN (*A.* 302, 52) den Schmelzpunkt 158°. 100 Tle. der Lösung in Wasser enthalten bei 20° 16,9 Tle. (A., *B.* 28, 16). Bei 16° lösen je 100 Tle. Wasser: 12,50 Tle., absoluter Alkohol: 75,84 Tle., absoluter Äther: 7,37 Tle., reines Aceton: 30,68 Tle., Chloroform: 0,025 Tle., Toluol: 0,024 Tle. (HESS, *B.* 28, 2687). Fast unlöslich in Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff (HESS). Für die Lösung in Wasser ist bei  $c = 10$  und bei 19°  $[\alpha]_D = -26,9^\circ$  (A., *B.* 28, 16);  $[\alpha]^{19}_D = -27,2^\circ$  (für wäßr. Lösung von  $D_{20}^{25}$ : 1,0163) (A., *A.* 302, 53). l-Camphoronsäure behält ihr Drehungsvermögen beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° bei, vermindert es aber beim Erhitzen in Pyridinlösung auf 180° (A., *A.* 302, 56). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k$  bei 25°:  $1,75 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 403); über die Dissoziation der zweiten Stufe vgl.: SMITH, *Ph. Ch.* 25, 252, 254. — Zerfällt bei 10-stündigem Erhitzen auf

105° in Wasser und Anhydrocamphoronsäure



(HESS, *B.* 28, 2688), desgl. bei rascher Destillation (KA., *Sp.*, *M.* 6, 186). Bei langsamer Destillation erfolgt Zersetzung unter Bildung von Trimethylbernsteinsäureanhydrid, Isobuttersäure, Kohlendioxyd und anderen Produkten (BREDT, *A.* 292, 105). Anhydrocamphoronsäure  $C_9H_{12}O_5$  entsteht auch bei Einw. von Acetylchlorid auf Camphoronsäure bei gewöhnlicher Temperatur (A., *A.* 302, 60), während sich beim Kochen von Camphoronsäure mit Acetylchlorid das Anhydrid  $C_{12}H_{18}O_6$  (s. bei Anhydrocamphoronsäure, Syst. No. 2620) bildet (KA., *Sp.*, *M.* 6, 190). Beim Erhitzen von Camphoronsäure mit Phosphorpentachlorid entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anhydrocamphoronsäurechlorid (Syst. No. 2620) (KA., *Sp.*, *M.* 6, 192; BREDT, *A.* 292, 88). Camphoronsäure zersetzt sich bei der Einw. von heißer konz. Schwefelsäure unter Bildung von Kohlenoxyd und viel Schwefeldioxyd (BISTRZYCKI, v. SIEMIRADZKI, *B.* 39, 60). Camphoronsäure liefert bei der Oxydation mit Königswasser (KA., *Sp.*, *M.* 5, 415) oder mit Brom  $\alpha$ - und  $\beta$ -Camphoronsäure (Syst. No. 2621) (KA., *Sp.*, *M.* 9, 709; vgl. LAPWORTH, LENTON, *Soc.* 81, 25). Schmelzendes Kali spaltet die Camphoronsäure in Iso-

buttersäure und Kohlendioxyd (KA., A. 160, 295). Bei der Destillation von camphoronsäurem Calcium mit Kalk entsteht eine Verbindung  $C_7H_{12}O$  (flüssig; Kp: 100–115°) (KA., A. 159, 294).

$NH_4C_6H_{11}O_6$ . Krystallpulver. F: 127–128°. Leicht löslich in Wasser (KACHLER, SPITZER, M. 6, 178). —  $(NH_4)_2C_6H_{11}O_6$ . Wavellitartige Krystalle. F: 148° (Zers.). Leicht löslich in Wasser (KA., Sp., M. 6, 179). —  $K_2C_6H_{11}O_6 + H_2O$ . Fast unlöslich in Alkohol (KA., Sp., M. 6, 179). —  $Cu_2(C_6H_{11}O_6)_2$ . Bläulich-grün; krystallinisch (KA., Sp., M. 6, 185; vgl. KA., A. 159, 291). —  $Cu_3(C_6H_{11}O_6)_2 + 2H_2O$ . Lichtgrünes Pulver. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (KA., Sp., M. 6, 184; vgl. KA., A. 159, 291). —  $Ag_2C_6H_{11}O_6 + H_2O$ . Flockiger Niederschlag. Wird bei 100° wasserfrei (BREDT, A. 226, 256). —  $Ca_2(C_6H_{11}O_6)_2 + 6H_2O$ . Mikroskopische Nadelchen (KA., Sp., M. 6, 184). —  $Ca_3(C_6H_{11}O_6)_2 + 12H_2O$ . Krystallpulver. Löslich in viel kaltem Wasser, weniger in heißem (BREDT, A. 226, 251; vgl. KA., Sp., M., 6, 182). —  $Ba(C_6H_{11}O_6)_2$  (im Vakuum über Schwefelsäure). Gummiartig. Leicht löslich (KA., Sp., M. 6, 180). —  $BaC_6H_{11}O_6 + H_2O$ . Krystallinische Masse. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in  $Ba_2(C_6H_{11}O_6)_2$  und  $Ba(C_6H_{11}O_6)_2$  (KA., Sp., M. 6, 180). —  $Ba_3(C_6H_{11}O_6)_2$ . Sandiges Pulver. Fast unlöslich in siedendem Wasser; löslich in salmiakhaltigem Wasser (BREDT, A. 226, 252; KA., Sp., M. 6, 184). —  $ZnC_6H_{11}O_6$ . Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (KA., Sp., M. 6, 181; vgl. KA., A. 159, 290). —  $CdC_6H_{11}O_6 + 6H_2O$ . Feine Nadeln. Verliert bei 140°  $4H_2O$ . Leicht löslich in heißem Wasser (KA., Sp., M. 6, 181). —  $Pb_3(C_6H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$ . Niederschlag (KA., Sp., M. 6, 185).

**Monomethylester**  $C_{10}H_{18}O_6 = (HO_2C)_2C_6H_{11} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Stehen des  $\beta$ -Anhydrocamphoronsäuremethylesters (Syst. No. 1620) mit Wasser (BREDT, A. 292, 98). Durch Einw. von Natriummethylat auf Anhydrocamphoronsäure (ASCHAN, A. 302, 61). — Prismen oder Nadeln (aus wenig Wasser). F: 141–142° (A.). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (A.).

**Dimethylester**  $C_{11}H_{18}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_{11} \cdot (CO_2 \cdot CH_3)_2$ .

Erster Ester. B. Entsteht neben dem Trimethylester aus camphoronsäurem Barium mit Methylalkohol + HCl; man trennt beide Ester durch Soda (BREDT, A. 292, 93). Aus  $\alpha$ -Anhydrocamphoronsäurechlorid und Methylalkohol (B.). — Sirup. — Bei der Destillation entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anhydrocamphoronsäuremethylester (Syst. No. 2620).

Zweiter Ester. B. 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Anhydrocamphoronsäuremethylester (Syst. No. 2620) wird in eine Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in Methylalkohol eingetragen (ASCHAN, A. 302, 71). — Dickes, farbloses Öl. — Spaltet beim Erhitzen Methylalkohol ab unter Bildung von  $\alpha$ -Anhydrocamphoronsäuremethylester.

Dritter Ester. B. 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Anhydrocamphoronsäuremethylester (Syst. No. 2620) wird in eine Lösung von 1 At.-Gew. Natrium in Methylalkohol eingetragen (ASCHAN, A. 302, 72). — Dickes, farbloses Öl. — Spaltet beim Erhitzen Methylalkohol ab unter Bildung von  $\beta$ -Anhydrocamphoronsäuremethylester.

**Trimethylester**  $C_{12}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus camphoronsäurem Barium mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff, neben Dimethylester (s. o.) (BREDT, A. 292, 93). — Dickflüssig. Kp<sub>12</sub>: 155°.

**Monoäthylester**  $C_{11}H_{18}O_6 = (HO_2C)_2C_6H_{11} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Stehen von Anhydrocamphoronsäureäthylester (Syst. No. 2620) mit Wasser (BREDT, A. 292, 104). — Monokline (FOCK, A. 292, 105; Z. Kr. 23, 221) Tafeln (aus Alkohol). F: 128–129°.

**Diäthylester**  $C_{12}H_{22}O_6 = HO_2C \cdot C_6H_{11} \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Sättigen der Lösung von Camphoronsäure in absolutem Alkohol mit Chlorwasserstoff, neben dem Triäthylester (HESS, B. 28, 2688; vgl. BREDT, A. 292, 100); man verjagt den Alkohol und entzieht dem Rückstand durch Sodalösung den Diäthylester. — Öl. — Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und ein Gemisch der beiden Anhydrocamphoronsäureäthylester (H.). Gibt mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte das Ammoniumsalz des Camphoronamidsäuremonoäthylesters  $H_2N \cdot CO \cdot C_6H_{11} \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5)(CO_2 \cdot NH_4)$ , bei 120–130° camphoronimidsaures Ammonium  $HN \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C_6H_{11} \cdot CO_2 \cdot NH_4$  (H.).

**Triäthylester**  $C_{13}H_{24}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem entwässerten Silbersalz der Camphoronsäure und Äthyljodid (BREDT, A. 292, 256). Aus Camphoronsäure beim Sättigen der alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff, neben dem Diäthylester, der durch Sodalösung entfernt wird (HESS, B. 28, 2688; vgl. BREDT, A. 292, 100). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung des Diäthylesters in absolutem Alkohol (H., B. 28, 2689). — Flüssig. Kp: 302°; Kp<sub>13</sub>: 172° (BREDT, A. 292, 101). — Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° entsteht Camphoronsäureamidimid  $HN \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$  (Syst. No. 3367) (H., B. 28, 2693).

**Monoäthylester-monoamid, Camphoronamidsäure-monoäthylester**  $C_{11}H_{18}O_5N = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_{11}(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von Ammoniak in eine absolut-alkoholische Lösung von Camphoronsäurediäthylester (Hess, B. 28, 2690; vgl. HJELT, B. 13, 798). —  $NH_4C_{11}H_{18}O_5N$ . F: 144–145° (HJELT). Zersetzt sich beim Erhitzen im Luftbad schon bei 70° (Hj.). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in  $NH_3$  und Camphoronsäure (Hj.). Beim Kochen mit Kalilauge und Eindampfen des Produktes mit Schwefelsäure entsteht Camphoronimidsäure  $HN \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C_6H_{11} \cdot CO_2H$  (Hess).

**Diamid, Camphoronsäurediamid**  $C_9H_{14}O_4N_2 = HO_2C \cdot C_6H_{11}(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Durch Erhitzen von Camphoronsäurediäthylester mit Ammoniak auf 115–130° (HJELT, B. 13, 798). — Schmilzt bei etwas über 160°. — Verliert beim Erhitzen mit Kalilauge nur die Hälfte des Stickstoffes als  $NH_3$ ; ebenso beim Erhitzen mit Alkohol oder bei längerem Erhitzen für sich auf 100–110°. Gibt beim Eindampfen mit Salzsäure Camphoronimidsäure (HJELT; vgl. Hess, B. 28, 2690).

c) **Inaktive Form, dl-Camphoronsäure**  $C_9H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Zusammengießen der auf 60° erwärmten Lösung von je 1,5 g der l- und der d-Camphoronsäure in 6 ccm Wasser. Man läßt 24 Stunden stehen (ASCHAN, B. 28, 19). Durch Hydrolyse des  $\alpha, \alpha, \beta$ -Trimethyl- $\beta$ -cyan-glutarsäureesters mit Salzsäure (W. H. PERKIN jun., THORPE, Soc. 71, 1190). — Tafeln. Schmilzt bei 172° (unter Zers.) (A.), 168° (P., Th.). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 3,72 Tle. (A.). — Calciumsalz. Glasartig. Leicht löslich in Wasser (A., B. 28, 224). — Bariumsalz. Pulveriger Niederschlag, in heißem Wasser schwierig löslich (A., B. 28, 224).

**Diäthylester-nitril,  $\alpha, \alpha, \beta$ -Trimethyl- $\beta$ -cyan-glutarsäure-diäthylester**  $C_{13}H_{21}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Erhitzen von  $\beta$ -Chlor- $\alpha, \alpha, \beta$ -trimethylglutarsäureester mit Kaliumcyanid und etwas Alkohol im Einschlußrohr auf 150° bis 160° (W. H. PERKIN jun., THORPE, Soc. 71, 1189). — Öl (nicht rein erhalten).  $Kp_{30}$ : 170–180°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure inaktive Camphoronsäure.

**24. 2.2.4-Trimethyl-3-methylsäure-pentandisäure,  $\beta$ -Methyl-pentan- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäure,  $\alpha, \alpha, \alpha'$ -Trimethyl-tricarballäure**  $C_9H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt die Natriumverbindung des  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäureesters in Toluol und etwas Xylol mit  $\alpha$ -Brom-propionsäureester im Einschlußrohr auf 150–180° und verseift das Produkt mit starker Salzsäure (HENSTOCK, SPRANKLING, Soc. 91, 355). — Kristalle (aus Chloroform). F: 133–134°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,45 \times 10^{-4}$ . Gibt beim Kochen mit Acetylchlorid ein flüssiges Anhydroderivat. —  $Ag_3C_9H_{11}O_6$ . —  $Ca_3(C_9H_{11}O_6)_2 + H_2O$ . Schwer löslich in Wasser.

**25. 2.4-Dimethyl-2.3-dimethylsäure-pentansäure-(1),  $\delta$ -Methyl-pentan- $\beta, \beta, \gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_9H_{14}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

**Triäthylester**  $C_{15}H_{26}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 160 g  $\gamma$ -Methyl-butan- $\alpha, \alpha, \beta$ -tricarbonsäureester, Natriumäthylat (13,3 g Natrium und 133 g absoluter Alkohol) und 95 g Methyljodid (BENTLEY, W. H. PERKIN jun., THORPE, Soc. 69, 274). Aus Natrium-Methylmalonsäureester und  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäureester in Gegenwart von Xylol (nicht Alkohol!) (B., P., Th., Soc. 69, 285). — Flüssig.  $Kp_{80}$ : 200–210°.

**26. 2.3.4- oder 2.3.3-Trimethyl-2-methylsäure-pentandisäure,  $\alpha, \beta, \alpha'$ - oder  $\alpha, \beta, \beta$ -Trimethyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure**  $C_9H_{14}O_6 = (HO_2C)_2C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  oder  $(HO_2C)_2C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester**  $C_{15}H_{26}O_6 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natrium- $\beta$ -Methyl-butan- $\alpha, \gamma, \gamma$ -tricarbonsäureester und Methyljodid bei 100° (MICHAEL, B. 33, 3748). — Öl.  $Kp_5$ : 161–162° (korr.).

**27. 2.4-Dimethyl-3.3-dimethylsäure-pentansäure-(1),  $\delta$ -Methyl-pentan- $\beta, \gamma, \gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_9H_{14}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

Triäthylester  $C_{15}H_{28}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Isopropylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-propionsäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 285–290°.

28. **4-Äthylsäure-heptandisäure oder 4-Methylsäure-octandisäure**  $C_9H_{14}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Trimethylester  $C_{12}H_{20}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder  $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Als Nebenprodukt bei der Elektrolyse der methylalkoholischen Lösung des Natriumsalzes des Bernsteinsäuremonomethylesters (BOUVEAULT, Bl. [3] 29, 1046). — Ölige Flüssigkeit. Kp<sub>20</sub>: 194°. D<sub>4</sub>: 1,132.

Triäthylester  $C_{15}H_{28}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Als Nebenprodukt bei der Elektrolyse einer wäbr. Lösung des Natriumsalzes des Bernsteinsäuremonomethylesters (BOUVEAULT, Bl. [3] 29, 1045). — Flüssig. Kp<sub>10</sub>: 195–205°. D<sub>4</sub>: 1,072.

29. **Terpilonsäure**  $C_9H_{14}O_6$ . B. Bei der Oxydation von Terpentinsäure durch Chromsäuregemisch, neben Terebinsäure (Syst. No. 2619) und Terpenylsäure (Syst. No. 2619) (SCHRYVER, Soc. 63, 1328). — Mikroskopische Nadeln. F: 135°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform. —  $Ag_3C_9H_{11}O_4$ . — Bleisalz: Niederschlag.

## 7. Tricarbonsäuren $C_{10}H_{16}O_6$ .

1. **2,4-Dimethylsäure-octansäure-(1), Heptan- $\alpha,\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Butyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Durch Verseifen des  $\alpha$ -Butyl- $\alpha'$ -cyan-glutarsäurediäthylesters mittels 25%iger Kalilauge (BLAISE, LUTTRINGER, Bl. [3] 33, 782). — Krystalle (aus Äther). F: 144°.

Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Butyl- $\alpha'$ -cyan-glutarsäure-diäthylester  $C_{14}H_{22}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Butyl-acrylsäureäthylester und Cyanessigester in Gegenwart von Natriumäthylat und absolutem Alkohol (BLAISE, LUTTRINGER, Bl. [3] 33, 781). — Kp<sub>20</sub>: 192°.

2. **3,3-Dimethylsäure-octansäure-(8), Heptan- $\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -carboxy-pimelinsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ .

Triäthylester  $C_{16}H_{28}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\delta$ -Chlor-n-valeriansäureester und Natrium-Äthylmalonsäureester in alkoholischer Lösung durch Erwärmen (MELLOR, Soc. 79, 132). — Öl. Kp<sub>20</sub>: 189–191°.

3. **6-Methyl-3-methylsäure-octandisäure,  $\epsilon$ -Methyl-hexan- $\alpha,\beta,\zeta$ -tricarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\beta'$ -carboxy-korksäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht aus 15 g 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-essigsäure-(4)-äthylester-carbonsäure-(4)-äthylester beim Kochen mit einer Lösung von 0,5 g Natriumäthylat in 30 ccm Alkohol; er wird durch Kochen mit 14%iger Salzsäure verseift (KÖTZ, KAYSER, A. 350, 245). — Krystalle. F: 120°.

Triäthylester  $C_{16}H_{28}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe die Säure. — Farbloses Öl. Kp im Vakuum: 215–218° (KÖTZ, A. 350, 245).

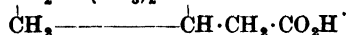
4. **4,4-Dimethylsäure-octansäure-(8), Heptan- $\alpha,\delta,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Propyl- $\alpha$ -carboxy-adipinsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Triäthylester  $C_{16}H_{28}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\gamma$ -Chlor-buttersäureester und Natrium-Propylmalonsäureester (MELLOR, Soc. 79, 131). — Kp<sub>20</sub>: 200–205°.

5. **4-Methoxyäthylsäure-heptandisäure,  $\alpha$ -Santoronsäure, inaktive Santoronsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . Zur Konstitution vgl. FRANCESCONI, R. A. L. [5] 5 II, 220; G. 29 II, 212. — B. Beim Erhitzen von 5 g  $\alpha$ -Santor-

säure mit 20 g NaOH und etwas Wasser bis 300°, neben  $CO_2$ , Essigsäure und einer isomeren, aktiven, nicht rein isolierten Säure ( $\beta$ -Santoronsäure) (F., G. 23 II, 462; 29 II, 239). — Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Äther). F: 125–126° (F., G. 23 II, 464). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Benzol, Chloroform und Ligroin (F., G. 23 II, 464). Inaktiv (F., G. 23 II, 464). — Beim Erhitzen mit Natron auf 400° entsteht ein Körper  $C_8H_{14}O$  (F., G. 23 II, 465). —  $Ag_2C_{10}H_{13}O_6$ . Niederschlag (F., G. 23 II, 463). —  $Ba_3(C_{10}H_{13}O_6)_2 + 2H_2O$ . Mikroskopische Krystalle. Verliert bei 150°  $1H_2O$ . In kaltem Wasser löslicher als in heißem (F., G. 23 II, 463).

6. **2,2-Dimethyl-5-methylsäure-heptandisäure,  $\epsilon$ -Methyl-hexan- $\alpha,\beta,\epsilon$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta'$ -carboxy-pimelinsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifen des  $\epsilon$ -Methyl- $\beta$ -cyan-hexan- $\alpha,\beta,\epsilon$ -tricarbonsäuretriäthylesters mittels Salzsäure (BLANC, Bl. [3] 33, 896). — Prismen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Äther, schwer in Wasser, leichter in Alkohol. — Liefert beim Erhitzen eine geringe Menge der Dimethyleyclopentanoneessigsäure  $CH_2 - C(CH_3)_2 - CO$



7. **6-Methyl-2,3-dimethylsäure-heptansäure-(1),  $\epsilon$ -Methyl-hexan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Isoamyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$

Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Isoamyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester  $C_{14}H_{23}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Isoamylbromessigester und Natrium-cyanessigester (LAWRENCE, P. Ch. S. No. 212). —  $Kp_{35}$ : 196°. — Gibt beim Verseifen Isoamylbernsteinsäure.

8. **2-Methyl-4,4-dimethylsäure-heptansäure-(1), Heptan- $\beta,\delta,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl- $\alpha'$ -carboxy-glutarsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht beim Versetzen einer heißen Lösung von 8,6 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol erst mit 76 g Propylmalonsäure-diäthylester und dann mit 74 g  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure-äthylester; man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge (BISCHOFF, TIGERSTEDT, B. 23, 1937, 1940). — Krystallwarzen. F: 167–168° (Zers.) (B., T.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 15°:  $1,02 \times 10^{-2}$  (WALDEN, Ph. Ch. 10, 575). — Zerfällt beim Erhitzen in  $CO_2$  und 2 stereoisomere  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -propyl-glutarsäuren (B., T.).

Triäthylester  $C_{16}H_{28}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe die Säure. — Flüssig.  $Kp$ : 300–301° (BISCHOFF, TIGERSTEDT, B. 23, 1937).

9. **5,5-Dimethyl-2-methylsäure-heptandisäure,  $\delta,\delta$ -Dimethyl-pentan- $\alpha,\alpha,\epsilon$ -tricarbonsäure,  $\beta,\beta'$ -Dimethyl- $\alpha$ -carboxy-pimelinsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$

Triäthylester  $C_{16}H_{28}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Kondensation von  $\delta$ -Brom- $\beta,\beta$ -dimethyl-n-valeriansäure-äthylester mit Natriummalonester in Alkohol bei 100° (BLANC, C. r. 142, 997; Bl. [4] 3, 298). — Flüssig.  $Kp_7$ : 180°. — Liefert beim 15-stündigen Erhitzen mit Salzsäure unter Verseifung und  $CO_2$ -Abspaltung  $\beta,\beta$ -Dimethyl-pimelinsäure.

10. **2-Methyl-3,6-dimethylsäure-heptansäure-(7),  $\epsilon$ -Methyl-hexan- $\alpha,\alpha,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -carboxy-adipinsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht aus  $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -isopropylbuttersäureäthylester und Malonester in Gegenwart von Natriumäthylat; man verseift ihn mit Natriumäthylat in der Kälte (BLANC, Bl. [3] 33, 907). — Prismen (aus absoluter Ameisensäure). Schmilzt bei 145° (unter  $CO_2$ -Entwicklung). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und kalter Ameisensäure. — Liefert beim Erhitzen auf 180°  $\alpha$ -Isopropyl-adipinsäure (F: 63°).

Triäthylester  $C_{16}H_{28}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure. —  $Kp_8$ : 185° (BLANC, Bl. [3] 33, 907).

Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -cyan-adipinsäure-diäthylester  $C_{14}H_{23}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus (nicht rein dargestelltem)  $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -isopropylbuttersäure-äthylester und Cyanessigester in Gegenwart von Natriumäthylat (BLANC, Bl. [3] 33, 906). — Flüssig.  $Kp_{10}$ : 188–190°. — Liefert bei der Verseifung  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -carboxy-adipinsäure in schlechter Ausbeute.

11. **3.4.4-Trimethylsäure-heptan. Heptan- $\gamma,\delta,\delta$ -tricarbonsäure.  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -propyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

**Triäthylester**  $C_{16}H_{28}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Propylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-buttersäure-äthylester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 285–290°.

12. **2.3.3-Trimethyl-2-methylsäure-hexandisäure.  $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-pentan- $\alpha,\delta,\delta$ -tricarbonsäure.  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethyl- $\alpha$ -carboxy-adipinsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . Zur Konstitution vgl. NOYES, DOUGHTY, B. 38, 949; Am. Soc. 27, 240). — B. Ein Gemenge von Natrium-Methylmalonsäurediäthylester und  $\gamma$ -Brom-isocapronsäure-äthylester wird in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt und der entstehende Ester verseift (NOYES, B. 33, 54). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt zwischen 175° und 190°. — Geht beim Erhitzen auf 190–200° in die (nicht rein isolierte)  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethyl-adipinsäure über.

13. **2.2.3-Trimethyl-3-methylsäure-hexandisäure.  $\gamma,\delta$ -Dimethyl-pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure.  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trimethyl- $\beta$ -carboxy-adipinsäure. Homocamphoronsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = (CH_3)_2C(CO_2H) \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl.: LAPWORTH, LENTON, Soc. 81, 19. — B. Durch Einw. von verdünnter Salpetersäure auf  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-campher in Gegenwart von Silbernitrat (LAPWORTH, CHAPMAN, Soc. 75, 995). Bei allmählichem Eintragen (zu je 100 ccm) von eiskalter 2%iger  $KMnO_4$ -Lösung (1,5 Liter) in eine eiskalt gehaltene Lösung von 20 g Bromcamphoronsäure in 200 ccm Wasser und Soda; man engt die Lösung auf 200 ccm ein, übersättigt mit Salzsäure und schüttelt mit Äther aus (FORSTER, Soc. 69, 49). — Darst. Durch längeres Kochen von  $\alpha$ -Brom-campholid mit Silbernitrat in verdünnter Salpetersäure (LAPWORTH, Soc. 75, 1137). — Prismen (aus Äther + Essigester) (Fo.). Schmilzt bei 184° (Zers.) (Fo.), 206–207° (Zers.). bei langsamem Erhitzen bedeutend niedriger (L., Ch., Soc. 75, 996). Schwer löslich, außer in Methyl- und Äthylalkohol und feuchtem Äther (L., Ch.).  $[a]_D$  in 2%iger wäßriger Lösung: –10,28° (L., Ch.). — Geht beim Erhitzen in Anhydrohomocamphoronsäure (Syst. No. 2620) über (L., Ch.). Die Anilsäure schmilzt bei 98–100°, die p-Tolilsäure bei 163–164° (L., Ch.). —  $Cu_3(C_{10}H_{13}O_6)_2$ . Niederschlag (L., Ch.). —  $Ag_3C_{10}H_{13}O_6$ . Niederschlag (L., Ch.). —  $Pb_3(C_{10}H_{13}O_6)_2$ . Niederschlag (L., Ch.).

**Trimethylester**  $C_{13}H_{22}O_6 = (CH_3)_2C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von Homocamphoronsäure mit 3 Mol.-Gew. Phosphorpentabromid und Eingießen des Bromids in Methylalkohol (LAPWORTH, CHAPMAN, Soc. 77, 462). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 305–308° (geringe Zers.).

14. **2-Methyl-3.3.4-trimethylsäure-hexan.  $\beta$ -Methyl-hexan- $\gamma,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure.  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -isopropyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

**Triäthylester**  $C_{16}H_{28}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Isopropylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-buttersäure-äthylester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 280–285°.

15. **2.5-Dimethyl-3.3-dimethylsäure-hexansäure-(1).  $\epsilon$ -Methyl-hexan- $\beta,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure.  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isobutyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester**  $C_{16}H_{28}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Isobutylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-propionsäure-äthylester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Kp: 290–295°.

**Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isobutyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{14}H_{22}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natrium- $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester und Isobutyljodid (BONE, SPRANKLING, Soc. 77, 1303). — Öl. Kp<sub>35</sub>: 186–188°. D<sub>4</sub>: 1,0528. n<sub>D</sub>: 1,4446.

16. **2.5.5-Trimethyl-2-methylsäure-hexandisäure,  $\epsilon$ -Methyl-hexan- $\beta,\beta,\epsilon$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trimethyl- $\alpha'$ -carboxy-adipinsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = (CH_3)_2C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht aus  $\delta$ -Methyl-pentan- $\alpha,\alpha,\delta$ -tricarbonsäure-triäthylester durch Einwirkung von Methyljodid in Gegenwart von Natriummethylat; man verseift ihn mittels verdünnter alkoholischer Kalilauge (BLANC, C. r. 145, 682; Bl. [4] 3, 289). — Weiße Nadeln. F: 205° (Zers.). Schwer löslich in Wasser,

leichter in Ameisensäure. — Geht beim Schmelzpunkt unter Verlust von  $CO_2$  in  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -Trimethyl-adipinsäure über.

**Triäthylester**  $C_{16}H_{28}O_6 = (CH_3)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure. —  $Kp_{14}$ :  $168^0$  (BLANC, *C. r.* 145, 682; *Bl.* [4] 3, 289).

17. **2.4.4-Trimethyl-3-methylsäure-hexandisäure,  $\beta,\beta$ -Dimethyl-pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\beta,\beta'$ -Trimethyl- $\beta$ -carboxy-adipinsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Man läßt auf 1.1.3-Trimethyl-cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(2.3)-diäthylester methylalkoholische Kalilauge bei  $0^0$  einwirken, säuert die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und destilliert mit Wasserdampf (W. H. PERKIN jun., THORPE, *Soc.* 89, 786). Aus  $\beta,\beta$ -Dimethyl-pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure beim Erhitzen (P., TH., *Soc.* 89, 794). — Krystalle (aus Salzsäure). F:  $172-174^0$ . Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Acetyl-

chlorid die Anhydrosäure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot O$  (Syst. No. 2620). —  $Ag_3C_{10}H_{13}O_6$ .  
 $CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot O$

Weißes amorphes Pulver.

**$\beta$ -Chlor- $\alpha,\beta,\beta'$ -trimethyl- $\beta$ -carboxy-adipinsäure-triäthylester**  $C_{16}H_{27}O_6Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Lactonsäure  $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2$  durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Stehen-

lassen des Produktes in Alkohol (W. H. PERKIN jun., THORPE, *Soc.* 79, 790, 791). — Öl. Läßt sich selbst unter vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung destillieren.

18. **2.4.4-Trimethyl-3-methylsäure-hexandisäure,  $\alpha,\beta,\beta'$ -Trimethyl- $\beta$ -carboxy-adipinsäure oder 2.3.3-Trimethyl-4-methylsäure-hexandisäure,  $\alpha,\beta,\beta$ -Trimethyl- $\beta'$ -carboxy-adipinsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  oder  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten, wenn man den Triäthylester der  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\beta'$ -carboxy-adipinsäure durch folgende Behandlung mit Natrium und mit Methyljodid in Trimethylcyclopentanondicarbonsäureester überführt, diesen (vielleicht aus mehreren Isomeren bestehenden) Ester mit methylalkoholischer Kalilauge bei  $0^0$  behandelt, die erhaltene Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und dann mit Wasserdampf destilliert (W. H. PERKIN jun., THORPE, *Soc.* 89, 784, 787). — Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei  $200^0$ . F:  $204^0$ . Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in Wasser.

19. **2-Methyl-3.4.4-trimethylsäure-hexan,  $\epsilon$ -Methyl-hexan- $\gamma,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -isopropyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

**Triäthylester**  $C_{16}H_{28}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Äthylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäureester (BISCHOPF, *B.* 29, 976) oder aus Natrium-Äthylmalonsäureester und  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäureäthylester in siedendem Xylol (FICHTER, *A.* 361, 399). — Flüssig.  $Kp$ :  $285-290^0$  (B.);  $Kp_{12}$ :  $164^0$  (F.).

20. **2-Methyl-3-methoxyäthyl-2-methylsäure-pentandisäure,  $\beta$ -Isopropyl-butan- $\alpha,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . Zur Konstitution vgl.: BLANC, *Bl.* [3] 33, 900; NOYES, DOUGHTY, *B.* 38, 948; *Am. Soc.* 27, 238. — B. Der Triäthylester entsteht aus  $\beta$ -Isopropyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure-triäthylester durch Methyljodid und Natrium-äthylat (NOYES, *Am. Soc.* 23, 401).

**Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -isopropyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure-diäthylester**  $C_{14}H_{23}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Natriumsalz des  $\beta$ -Isopropyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäureesters mit Methyljodid beim Erhitzen (HOWLES, THORPE, UDALL, *Soc.* 77, 944). — Dickes gelbes Öl.  $Kp_{15}$ :  $180-183^0$ .

21. **2.3.3.4-Tetramethyl-2-methylsäure-pentandisäure,  $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-pentan- $\beta,\beta,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\beta,\beta,\alpha'$ -Tetramethyl- $\alpha$ -carboxy-glutarsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

**Diäthylester-nitril,  $\alpha,\beta,\beta,\alpha'$ -Tetramethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäure-diäthylester**  $C_{14}H_{23}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Cyan-propionsäureester und Dimethylacrylsäureester durch 24-stündiges Erhitzen mit Natrium-äthylat in alkoholischer Lösung, Zusatz von Methyljodid und 6-stündiges Erhitzen (THORPE,

YOUNG, Soc. 77, 940). — Öl.  $Kp_{30}$ : 174–176°. — Gibt bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge, darauf heißer Salzsäure das Imid der maleinoiden Tetramethylglutarsäure neben der freien fumaroiden Säure:

22. **2.2.4-Trimethyl-3.3-dimethylsäure-pentansäure-(1),  $\beta,\delta$ -Dimethyl-pentan- $\beta,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -isopropyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .

Triäthylester  $C_{16}H_{28}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Isopropylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester (BISCHOFF, B. 29, 976). — Flüssig.  $Kp$ : 290–295°.

23. **2.2.4.4-Tetramethyl-3-methylsäure-pentandisäure,  $\beta,\delta$ -Dimethyl-pentan- $\beta,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-tricarballysäure**  $C_{10}H_{16}O_6 = HO \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen der Natriumverbindung des  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäureesters mit  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester in Toluol im Rohr auf 150–180° und nachfolgende Verseifung des Produktes (HENSTOCK, SPRANKLING, Soc. 91, 359). — Krystalle (aus Chloroform).  $F$ : 140°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,505 \times 10^{-4}$ . —  $Ag_2C_{10}H_{16}O_6$ . —  $Ca_3(C_{10}H_{16}O_6)_2 + \frac{1}{2}H_2O$  (nach dem Trocknen bei 100°).

24 und 25. **Tricarbonsäuren**  $C_{10}H_{16}O_6 = C_7H_{13}(CO_2H)_3$  von unbekannter Konstitution. B. Man kondensiert „Isobutenyltricarbonsäureester“ (erhalten aus Natriummalonsäureester und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester; vgl. BISCHOFF, B. 23, 3395) und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester durch Natrium und verseift den entstehenden Tetracarbonsäureester  $C_{10}H_{16}O_6$  ( $Kp$ : 315–334°) mit konz. Salzsäure. Es entstehen zwei Säuren  $C_{10}H_{16}O_6$ , die man durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Wasser voneinander trennt (BISCHOFF, KUHLEBERG, B. 23, 666).

a) Höher schmelzende Säure  $C_{10}H_{16}O_6$ . Krystallkörner (aus Benzol und Aceton).  $F$ : 156° (BISCHOFF, KUHLEBERG, B. 23, 667). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $9,8 \times 10^{-5}$  (WALDEN, Ph. Ch. 10, 566).

b) Tiefer schmelzende Säure  $C_{10}H_{16}O_6$ . Erweicht bei 122°; schmilzt bei 135° (BISCHOFF, KUHLEBERG, B. 23, 667). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,11 \times 10^{-4}$  (WALDEN, Ph. Ch. 10, 566).

## 8. Tricarbonsäuren $C_{11}H_{18}O_6$ .

1. **2.3-Dimethylsäure-nonansäure-(1),  $\alpha$ -Hexyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Dinitril,  $\alpha,\beta$ -Dicyan-pelargonsäure  $C_{11}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Als Nebenprodukt in geringer Menge bei der Darstellung des Äthylesterdinitrils (s. u.) (HIGSON, THORPE, Soc. 89, 1469). — Nadeln (aus Methylalkohol).  $F$ : 97°.

Äthylester-dinitril,  $\alpha,\beta$ -Dicyan-pelargonsäure-äthylester  $C_{13}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CN) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 28 g Cyanessigester und 35 g Önantholecyanhydrin bei Gegenwart von Natriumäthylat (5,8 g Natrium in 70 g Alkohol) (HIGSON, THORPE, Soc. 89, 1469). — Prismen (aus Methylalkohol).  $F$ : 45°.  $Kp_{20}$ : 192°. — Liefert bei der Verseifung Hexylbernsteinsäure.

2. **2-Methyl-2.6-dimethylsäure-octansäure-(1),  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyl- $\alpha$ -carboxy-pimelinsäure**  $C_{11}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

Triäthylester  $C_{17}H_{30}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 17 g Methylmalonsäurediäthylester, Natriumäthylat (2 g Natrium, 25 g Äthylalkohol) und 20 g  $\zeta$ -Brom-hexan- $\gamma$ -carbonsäureäthylester (CROSSLEY, W. H. PERKIN jun., Soc. 65, 993). — Flüssig.  $Kp_{20}$ : 227–230°. — Gibt beim Verseifen mit alkoholischem Kali und Erhitzen der entstandenen Säure auf 200°  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyl-pimelinsäure.

3. **4.4.5-Trimethylsäure-octan.  $\alpha,\alpha'$ -Dipropyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{18}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Mononitril,  $\alpha,\alpha'$ -Dipropyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure  $C_{11}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Der Diäthylester (s. S. 845) entsteht aus Natrium- $\alpha$ -Propyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäureester und Propyljodid in Alkohol bei 100°; man

verseift ihn durch 36-stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 77, 659, 660 Anm.). — Krystalle (aus Benzol). F: 192°.

**Diäthylester-nitril,  $\alpha$ , $\alpha'$ -Dipropyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{15}H_{25}O_4N$  =  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Siehe oben bei  $\alpha$ , $\alpha'$ -Dipropyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure. — Flüssig.  $K_{p19}$  21: 176–178°;  $D_4^{20}$ : 1,0247;  $n_D^{20}$ : 1,4440 (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 77, 659).

4. **2,6-Dimethyl-2,3-dimethylsäure-heptansäure-(1).  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{18}O_6$  =  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

**Mononitril,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{17}O_4N$  =  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2H$ . B. Der Diäthylester (s. u.) entsteht aus  $\alpha$ -Isoamyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäureester mit Methyljodid und Natriumäthylat (LAWRENCE, *P. Ch. S.* No. 212). — Gibt bei der Hydrolyse ein Gemisch von maleinoider und fumaroider  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl-bernsteinsäure.

**Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{15}H_{25}O_4N$  =  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe oben bei  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure. —  $K_{p30}$ : 185° (LAWRENCE, *P. Ch. S.* No. 212).

5. **2,5,5-Trimethyl-2-methylsäure-heptandisäure.  $\alpha$ , $\beta$ , $\beta'$ -Trimethyl- $\alpha$ -carboxy-pimelinsäure**  $C_{11}H_{18}O_6$  =  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht durch Behandlung von  $\delta$ , $\delta$ -Dimethyl-pentan- $\alpha$ , $\alpha$ , $\epsilon$ -tricarbonsäure-triäthylester mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat (BLANC, *Bl.* [4] 3, 300), sowie durch Kondensation des  $\delta$ -Brom- $\beta$ , $\beta$ -dimethyl-n-valeriansäureäthylesters mit Natrium-Methylmalonester in Alkohol bei 100° (BLANC, *C. r.* 142, 998; *Bl.* [4] 3, 300); man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge. — Nadeln (aus Wasser). F: 163°. Schwer löslich in Wasser. — Geht beim Erhitzen auf 180° glatt in  $\alpha$ , $\beta$ , $\beta'$ -Trimethyl-pimelinsäure über.

**Triäthylester**  $C_{17}H_{30}O_6$  =  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure. —  $K_{p7}$ : 180–182° (BLANC, *C. r.* 142, 998; *Bl.* [4] 3, 300).

6. **2,6-Dimethyl-2,5-dimethylsäure-heptansäure-(1).  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl- $\alpha$ -carboxy-adipinsäure**  $C_{11}H_{18}O_6$  =  $(CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht aus (nicht rein dargestelltem)  $\gamma$ -Brom- $\alpha$ -isopropylbuttersäureäthylester und Methylmalonester in Gegenwart von Natriumäthylat; man verseift ihn mit Natriumäthylat in der Kälte (BLANC, *Bl.* [3] 33, 908; *C. r.* 141, 1031). — Prismen (aus absoluter Ameisensäure). Schmilzt bei 158° (unter  $CO_2$ -Entwicklung). Schwer löslich in kaltem Wasser und Ameisensäure. — Geht beim Erhitzen auf 180° in ein Gemisch der diastereoisomeren  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isopropyl-adipinsäuren über.

**Triäthylester**  $C_{17}H_{30}O_6$  =  $(CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure. —  $K_{p15}$ : 188–190° (BLANC, *Bl.* [3] 33, 908; *C. r.* 141, 1031).

7. **2,6-Dimethyl-3,3-dimethylsäure-heptansäure-(1).  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{18}O_6$  =  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester**  $C_{17}H_{30}O_6$  =  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Isoamylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-propionsäureester (BISCHOFF, *B.* 29, 976). —  $K_p$ : 295–300°.

**Mononitril,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{17}O_4N$  =  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht aus  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäureester, Isoamylbromid und Natriumäthylat (LAWRENCE, *P. Ch. S.* No. 212). — Die Säure gibt bei der Hydrolyse ein Gemisch von maleinoider und fumaroider  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl-bernsteinsäure.

**Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{15}H_{25}O_4N$  =  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isoamyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure. —  $K_{p30}$ : 182° (LAWRENCE, *P. Ch. S.* No. 212).

8. **2-Methyl-3,4,4-trimethylsäure-heptan,  $\alpha$ -Propyl- $\alpha'$ -isopropyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{18}O_6$  =  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ .

**Triäthylester**  $C_{17}H_{30}O_6$  =  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Propylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäureester (BISCHOFF, *B.* 29, 976). —  $K_p$ : 290–295°.

**Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Propyl- $\alpha'$ -isopropyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{15}H_{25}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Natrium- $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäureester und Propyljodid in Alkohol bei 100° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 77, 659). — Flüssig.  $Kp_{19-21}$ : 175–177°.  $D_4^0$ : 1,0325.  $n_D^{20}$ : 1,4452.

9. **2-Methyl-4.4.5-trimethylsäure-heptan,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -isobutyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{18}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

**Triäthylester**  $C_{17}H_{30}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Isobutylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-buttersäureester (BISCHOFF, *B.* 29, 976). — Kp: 290–295°.

10. **2.6-Dimethyl-4.4-dimethylsäure-heptansäure-(1),  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isobutyl- $\alpha'$ -carboxy-glutarsäure**  $C_{11}H_{18}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Natrium-Isobutylmalonsäureester und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester oder  $\alpha$ -Methyl-acrylsäureester in alkoholischer Lösung; man verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge (LAWRENCE, *P. Ch. S.* No. 226). — Schmilzt bei 167–168° (unter  $CO_2$ -Abspaltung).

**Triäthylester**  $C_{17}H_{30}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe die Säure. —  $Kp_{18}$ : 185° (LAWRENCE, *P. Ch. S.* No. 226).

**Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -isobutyl- $\alpha'$ -cyan-glutarsäure-diäthylester**  $C_{15}H_{25}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natrium-Isobutylcyanessigester und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester oder  $\alpha$ -Methyl-acrylsäureester in alkoholischer Lösung (LAWRENCE, *P. Ch. S.* No. 226). Man kondensiert Natrium-cyanessigester mit  $\alpha$ -Methyl-acrylsäureester und fügt Isobutylbromid hinzu (L.). —  $Kp_{25}$ : 196°. — Gibt bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge eine Verbindung  $C_{11}H_{17}O_4N$  (F: 164°).

11. **2.2.5-Trimethyl-3.3-dimethylsäure-hexansäure-(1),  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -isobutyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{18}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester**  $C_{17}H_{30}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Isobutylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester (BISCHOFF, *B.* 29, 976). — Kp: 300–305°.

**Diäthylester-nitril,  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -isobutyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{15}H_{25}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester und Natrium-Isobutylcyanessigester in Benzol-Suspension (LAWRENCE, *P. Ch. S.* No. 226). Man kondensiert  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester mit Natriumcyanessigester in alkoholischer Lösung und fügt Isobutylbromid hinzu (L.). —  $Kp_{30}$ : 180°. — Gibt bei der Hydrolyse mittels 50%iger Schwefelsäure  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -isobutyl-bernsteinsäure.

12. **2.5-Dimethyl-3.3.4-trimethylsäure-hexan,  $\alpha\alpha'$ -Diisopropyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{18}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

**Diäthylester-nitril,  $\alpha\alpha'$ -Diisopropyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{15}H_{25}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Natrium- $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäureester und Isopropyljodid in Alkohol bei 100° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 77, 659). — Flüssig.  $Kp_{19-21}$ : 173–175°.  $D_4^0$ : 1,0575.  $n_D^{20}$ : 1,4492.

## 9. Tricarbonsäuren ( $C_{12}H_{20}O_6$ ).

1. **2-Methyl-5.5.6-trimethylsäure-octan,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -isoamyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{12}H_{20}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

**Triäthylester**  $C_{18}H_{32}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Isoamylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-buttersäureester (BISCHOFF, *B.* 29, 976). — Kp: 300–305°.

2. **2.2.6-Trimethyl-3.3-dimethylsäure-heptansäure-(1),  $\alpha\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -isoamyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{12}H_{20}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester**  $C_{18}H_{32}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Isoamylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester (BISCHOFF, *B.* 29, 977). — Kp: 305–310°.

3. **2.6-Dimethyl-3.3.4-trimethylsäure-heptan,  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -isobutyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{12}H_{20}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

Triäthylester  $C_{18}H_{32}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .  
B. Natrium- $\alpha$ -Isobutyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure-triäthylester wird mit Isopropyljodid im geschlossenen Rohr 10 Stunden lang auf 140–150° erhitzt (BEATTY, *Am. Soc.* 30, 240). —  $K_{p15}$ : 188–190°.

4. **2.6-Dimethyl-3.4.4-trimethylsäure-heptan,  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -isobutyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{12}H_{20}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ .

Triäthylester  $C_{18}H_{32}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ .  
B. Aus Isobutylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäureester (BISCHOFF, *B.* 29, 976). —  $K_p$ : 285–290°.

5. **2.6-Dimethyl-3.4.5-trimethylsäure-heptan,  $\alpha, \alpha'$ -Diisopropyl-tricarballysäure**  $C_{12}H_{20}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Ein Gemisch zweier diastereoisomeren Formen entsteht bei der Hydrolyse des  $\alpha, \alpha'$ -Diisopropyl- $\beta$ -cyan-tricarballysäuretriäthylesters (zuerst mit alkoholischer Kalilauge, dann mit 50%iger Schwefelsäure); man zerlegt das Gemisch durch Sättigen der wäßr. Lösung mit Chlorwasserstoff. Die Säure vom niedrigeren Schmelzpunkt ist leichter löslich (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 81, 46).

a) Hochschmelzende Säure.  $F$ : 173°. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,93 \times 10^{-3}$ . — Geht beim längeren Kochen mit Acetylchlorid in die Anhydrosäure der stereoisomeren Form über. Liefert beim Lösen in Acetylchlorid eine flüssige Anhydrosäure. —  $Ag_3C_{12}H_{17}O_6$ .

b) Niedrigschmelzende Säure.  $F$ : 156°. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,625 \times 10^{-3}$ . — Liefert beim Lösen in Acetylchlorid eine flüssige Anhydrosäure.

## 10. Tricarbonsäuren $C_{13}H_{22}O_6$ .

1. **2.7-Dimethyl-3.4.4-trimethylsäure-octan,  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -isoamyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{13}H_{22}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ .

Triäthylester  $C_{19}H_{34}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Isoamylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäureester (BISCHOFF, *B.* 29, 977). —  $K_p$ : 290–295°.

2. **2.7-Dimethyl-4.4.5-trimethylsäure-octan,  $\alpha, \alpha'$ -Diisobutyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{13}H_{22}O_6 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

Diäthylester-nitril,  $\alpha, \alpha'$ -Diisobutyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester  $C_{17}H_{28}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Natrium- $\alpha$ -Isobutyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäureester und Isobutylbromid bei 100° (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 77, 1300). — Dickes Öl.  $K_{p20}$ : 187–189°.  $D_4^{20}$ : 1,0128.  $n_D^{20}$ : 1,4462.

## 11. 2-Methylsäure-tridecandisäure, Undecan- $\alpha, \sigma, \lambda$ -tricarbonsäure

$C_{14}H_{24}O_6 = HO_2C \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Trimethylester entsteht aus Natrium-Malonsäuredimethylester und  $\kappa$ -Brom-decan- $\alpha$ -carbonsäure-methylester (KOMPPA, *C.* 1899 II, 1016; *B.* 34, 898). Der Methyläthylester entsteht aus Natrium-Malonsäurediäthylester und  $\kappa$ -Brom-decan- $\alpha$ -carbonsäuremethylester in alkoholischer Lösung (KRAFFT, SELDIS, *B.* 33, 3571, 3574). Man verseift mit alkoholischer Kalilauge. — Geht beim Erwärmen schon unterhalb des Schmelzpunkts unter Abspaltung von  $CO_2$  in Brassylsäure über. —  $Ba_3(C_{14}H_{21}O_6)_2$ .

Trimethylester  $C_{17}H_{30}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Siehe die Säure. Öl.  $K_{p10}$ : 223–224° (KOMPPA, *C.* 1899 II, 1016; *B.* 34, 898).

Methylester-diäthylester  $C_{19}H_{34}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure. — Öl.  $K_{p10}$ : 233–234° (KRAFFT, SELDIS, *B.* 33, 3574).

## 12. 4-Methylsäure-pentadecandisäure, Tridecan- $\alpha, \gamma, \nu$ -tricarbonsäure

$C_{16}H_{28}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2H$ . B. Aus Hydnocarpssäure durch Oxydation mit überschüssigem Permanganat in alkalischer Lösung (BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* 91, 577). — Feine Nadeln (aus Essigester).  $F$ : 60°.

Trimethylester  $C_{19}H_{34}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln (aus Methylalkohol).  $F$ : 28°;  $K_{p15}$ : 245° (BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* 91, 577).

**13. 4-Methylsäure-heptadecandisäure, Pentadecan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure**  $C_{18}H_{32}O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Chaulmoograsäure durch Oxydation in alkalischer Lösung mittels  $KMnO_4$  (6–8 Atomen Sauerstoff entsprechend), neben anderen Produkten; die Trennung von letzteren erfolgt durch fraktionierte Destillation der mittels Methylalkohol und konz. Schwefelsäure dargestellten Methylester (BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**, 569). — Nadeln (aus Essigester). *F*: 68°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, unlöslich in Wasser.

**Trimethylester**  $C_{21}H_{38}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Siehe die Säure. — Nadeln (aus Methylalkohol). *F*: 38,5°; *K*<sub>P15</sub>: 260° (BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**, 570).

**Triäthylester**  $C_{24}H_{44}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Farbloses Öl. *K*<sub>P15</sub>: 275° (BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**, 570).

**Tripropylester**  $C_{27}H_{50}O_6 = C_3H_7 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_3H_7) \cdot [CH_2]_{12} \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$ . Dickes farbloses Öl. *K*<sub>P24</sub>: 302° (BARROWCLIFF, POWER, *Soc.* **91**, 571).

## 2. Tricarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6$ .

**1. Methylsäure-butendisäure, Äthylentricarbonsäure**  $C_5H_4O_6 = HO_2C \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

**Trimethylester**  $C_8H_{10}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* In geringer Menge neben Dicarboxyaconitsäurepentamethylester aus Dichlormethoxyessigsäuremethylester  $CH_3 \cdot O \cdot (Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)$  (S. 542) und Natriummalonsäuredimethylester (ANSCHÜTZ, DESCHAUER, *A.* **347**, 3). — Krystalle (aus Methylalkohol). *F*: 134–135°. Unlöslich in kalten Alkalien.

**Triäthylester**  $C_{11}H_{16}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Entsteht neben Propan- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -pentacarbonsäurepentaäthylester aus Malonsäurediäthylester, Natriumäthylat und Dichloressigsäureäthylester (BISHOP, PERKIN, *B.* **25** Ref., 746). Durch Kondensation von Glyoxylsäureäthylester bzw. seinem Alkoholat mit Malonsäurediäthylester unter dem Einfluß von Essigsäureanhydrid (W. TRAUBE, *B.* **40**, 4945, 4954). — Öl. *K*<sub>P100</sub>: 203–205° (B., P.); *K*<sub>P12</sub>: 158° (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1013). *D*<sub>20</sub><sup>4</sup>: 1,0888 (R., C.). — Liefert beim Kochen mit Salzsäure Fumarsäure und Äpfelsäure (T.). Beim Behandeln mit Malonsäurediäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat entsteht Propan- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -pentacarbonsäurepentaäthylester (R., C.; T.).

## 2. Tricarbonsäuren $C_6H_6O_6$ .

**1. 2-Methylsäure-penten-(2)-disäure,  $\alpha$ -Propylen- $\alpha,\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\gamma$ -Carboxy-glutaconsäure**  $C_6H_6O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

**Triäthylester**  $C_{12}H_{18}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brom- $\alpha$ -carboxy-glutarsäuretriäthylester bei der Einw. von Natrium- $\alpha$ -Carboxy-glutarsäure-triäthylester in Alkohol (neben  $\alpha$ -Carboxy-glutarsäure-triäthylester) (SILBERMAN, EASTERFIELD, *Soc.* **85**, 863). — Farbloses Öl. *K*<sub>P15</sub>: 173–176°. — Beim Erhitzen mit Salzsäure wird Glutaconsäure erhalten.

**Chlor-carboxyglutaconsäure-dinitril (?)**  $(C_6H_3O_2N_2Cl = NC \cdot CH_2 \cdot CCl : C(CN) \cdot CO_2H)$  (?). Über eine Verbindung, welcher vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. bei  $\alpha$ -Cyan-zimtsäurechlorid, Syst. No. 987.

**2. 2-Methylsäure-penten-(3)-disäure,  $\alpha$ -Propylen- $\alpha,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Carboxy-glutaconsäure, Isoaconitsäure**  $C_6H_6O_6 = HO_2C \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Triäthylester**  $C_{12}H_{18}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Entsteht in geringer Menge neben viel Glutaconsäure beim Kochen des Dicarboxyglutaconsäure-tetraäthylesters  $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2C : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  mit Salzsäure (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* **222**, 253, 255). Aus Äthoxycumalin-dicarbonsäure-diäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C : CH : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst.

No. 2626) bei längerem Stehen mit Wasser oder beim Lösen in kalter verdünnter Natronlauge (GUTHZEIT, DRESSEL, *B.* **22**, 1424, 1426). Aus Cyclobutan-dicarbonsäure-dimalonsäurehexaäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH \begin{matrix} \nearrow CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ \searrow CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ \searrow CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \end{matrix}$  (Syst. No. 1049) in Alkohol durch Natrium-

äthylat (GUTHZEIT, B. 31, 2755; vgl. G., B. 34, 677; G., WEISS, SCHÄFER, J. pr. [2] 80, 435). — Darst. Man löst 30 g Äthoxycumalin-dicarbonsäure-diäthylester durch Schütteln in 600 ccm 1,5%iger Natronlauge, gießt durch ein Faltenfilter in überschüssige verdünnte Salzsäure, nimmt das gebildete Öl in Äther auf und verdunstet den Äther (G., LASKA, J. pr. [2] 58, 404). — Dünflüssiges Öl (G.). Kp:  $248^\circ$  (C., G.); Kp<sub>20</sub>:  $178-180^\circ$  (G.); Kp<sub>17</sub>:  $176-178^\circ$  (G., L.). D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0505 (C., G.); D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 1,1291 (G.). Löslich in Alkohol und Äther (C., G.). Innere Reibung: G., B. 31, 2756. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 311; B. 30, 960. — Geht bei jahrelanger Aufbewahrung oder durch Zugabe von wenig Piperidin oder Diäthylamin in Cyclobutan-dicarbonsäure-dimalonsäure-hexaäthylester (Syst. No. 1049) über (G., B. 31, 2754, 2755; 34, 677; G., WEISS, SCHÄFER, J. pr. [2] 80, 394, 435). Die Verseifung mit Salzsäure in der Hitze oder mit Kalilauge in der Kälte liefert (neben anderen Produkten) reichlich Glutaconsäure; durch Barytwasser in der Hitze entsteht auch viel Malonsäure (G., L., J. pr. [2] 58, 407). Durch Anilin tritt bei  $150^\circ$  Spaltung unter Bildung von Malonsäuredianilid ein, analog wirkt Äthylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol oder Äther; in der Kälte wird Anilin addiert unter Bildung von  $\beta$ -Anilino- $\alpha$ -carboxyglutarsäure-triäthylester  $(C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (G., L.). Durch Ammoniak erfolgt Ringschließung unter Bildung des Äthylesters und des Amids der  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy-pyridin- $\beta$ -carbonsäure (Syst. No. 3349) (G., L.). — Kupferacetat fällt eine in Benzol oder Äther leicht lösliche grüne Emulsion bezw. einen schleimigen gelbbraunen Niederschlag (G., D.; G., L.; G., B. 31, 2754). Alkalien erzeugen Gelbfärbung (G., D.; G.). Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung tiefblau (G., D.; G., L.; G.). —  $NaC_{12}H_{17}O_6$ . B. Man fügt Isoaconitsäuretriäthylester in Äther zu Natrium in Alkohol + Äther und fällt das Natriumsalz durch Petroläther (G., L.). Rötlich-gelbes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther; in wenig Wasser klar löslich, durch viel Wasser erfolgt Trübung. Die gelbe Lösung gibt Niederschläge mit Metallsalzen. —  $Ba(C_{12}H_{17}O_6)_2$ .

Diäthylester-mononitril,  $\alpha$ -Cyan-glutaconsäure-diäthylester  $C_{10}H_{13}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man löst die Verbindung  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C = CH - CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 2622) in 0,5%iger Natronlauge oder in

$OC - O - C : NH$  doppeltnormalem wäbr. Ammoniak und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an (GUTHZEIT, EYSEN, J. pr. [2] 80, 41, 44). — Dickes gelbes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. Schmeckt bitter. — Liefert mit alkoholischem Natriumäthylat und Äthyljodid  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäure-diäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : CH \cdot C(C_2H_5)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . — Wird von Eisenchlorid karmoisinrot gefärbt. —  $NaC_{10}H_{12}O_4N$ . Hellgelber Niederschlag (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Gibt in wäbr. Lösung mit Metallverbindungen Niederschläge. —  $Cu(C_{10}H_{12}O_4N)_2$ . Braunes Pulver. Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, schwerer in Aceton und Chloroform, sehr schwer in Äther.

3. 3-Methylsäure-penten-(2)-disäure,  $\alpha$ -Propylen- $\alpha, \beta, \gamma$ -tricarbonsäure,  $\beta$ -Carboxy-glutaconsäure, Aconitsäure  $C_6H_8O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ , früher auch Equisetsäure (BRACONNOT, A. ch. [2] 39, 12), Brenzcitronensäure (CRASSO, A. 34, 58), Achilleasäure (ZANON, A. 58, 32), Citridinsäure (BAUP, A. 77, 294) genannt. — Konfiguration nach WALDEN (Ph. Ch. 10, 571), RUHEMANN, ORTON (B. 27, 3453),

RUHEMANN (P. Ch. S. No. 309; C. 1906 II, 421):  $HO_2C \cdot C \cdot H$   
 $HO_2C \cdot CH_2 \cdot \ddot{C} \cdot CO_2H$  nach MICHAEL (B.

19, 1382; Am. 9, 193), EASTERFIELD, SELL (Soc. 61, 1010):  $H \cdot C \cdot CO_2H$   
 $HO_2C \cdot CH_2 \cdot \ddot{C} \cdot CO_2H$  Über

Formulierung als  $HO_2C \cdot CH \cdot C(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$  vgl. ROGERSON, THORPE, Soc. 89, 632,  
 $H$

635, 651; P. Ch. S. No. 310; C. 1906 II, 761. — V. Als Magnesiumsalz in Equisetum fluviatile L. (BRACONNOT, A. ch. [2] 39, 6, 10), Equisetum limosum (RENAULT, A. 19, 145; vgl. BAUP, A. 77, 293). Im Zuckerrohrsaft und Melado-Kolonialzucker (BEHR, B. 10, 351). Als saures Calciumsalz  $CaC_6H_4O_6 + H_2O$  in Sorghum saccharatum (PARSONS, Am. 4, 39). Im Rübensafte (v. LIPPmann, B. 12, 1650). An Calcium gebunden in Aconitum Napellus und paniculatum (PESCHIER, vgl. BUCHNER, A. 28, 243). Im Kraute des Delphinium consolida L. (WICKE, A. 90, 98). An Calcium und Kalium gebunden in den Blättern des Adonis vernalis (ca. 10%) (LINDEROS, A. 182, 365). In Achillea Millefolium L. (ZANON, A. 58, 31; HLASIWETZ, J. 1857, 331).

B. Bei kurzem Erhitzen von Citronensäure für sich (CRASSO, A. 34, 56, 58). Bei 100-stdg. Kochen einer konz. wäbr. Lösung von Citronensäure (in sehr geringer Menge) (DESSAIGNES, B.

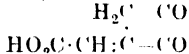
**1863**, 356; **C. 1864**, 350). Beim Erhitzen von Citronensäure mit Salzsäure (DESSAIGNES, *J. 1856*, 463) im geschlossenen Rohr auf  $140^\circ$  (GEUTHER, HERGT, *J. pr.* [2] **8**, 373). Beim Kochen von Citronensäure mit Bromwasserstoffsäure (MERCADANTE, *J. 1871*, 597). Beim Erhitzen von Citronensäure mit Jodwasserstoffsäure (neben viel Citraconsäure) (KÄMMERER, *A. 189*, 269). Bei mehrstündigem Erhitzen von Citronensäure mit Wasser und etwas Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf  $175^\circ$  (PAWOLLECK, *A. 178*, 152). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Citronensäure entsteht die Verbindung  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot COCl$  (?) (s. bei Citronensäure, Syst. No. 259), welche beim Erhitzen unter Abgabe von Chlorwasserstoff in Aconitsäure bzw. deren Chlorid übergeht (PEBAL, *A. 98*, 71, 73; SKINNER, RUHEMANN, *Soc. 55*, 235, 237). — Aus Acetylendicarbonsäurediäthylester und Natrium-Malonsäurediäthylester entsteht der (nicht rein isolierte) Ester einer Tetracarbonsäure; verseift man ihn mit Barytwasser, so resultiert eine Säure, die in freiem Zustande sofort in Kohlendioxyd und Aconitsäure zerfällt (MICHAEL, *J. pr.* [2] **49**, 21). Aconitsäure entsteht neben Oxalsäure bei längerem Erhitzen der Acetylendicarbonsäure mit überschüssigem alkoholischem Kali, daher auch aus Dibrombernsteinsäure bei längerem Erhitzen mit alkoholischem Kali (LOVÉN, *B. 22*, 3053, 3055). Beim Erwärmen von Dibromacetbernsteinsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CHBr_2$  mit Bariumcarbonat in Wasser und dann mit Barytwasser (CONRAD, *B. 32*, 1007). Entsteht neben Oxalsäure beim Erwärmen von (1 Mol.-Gew.) Aconitoxalsäuretriäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit (6 Mol.-Gew.) Kali in Alkohol (CLAISEN, HORI, *B. 24*, 126). Bei der Verseifung des  $\alpha$ -Cyan-aconitsäuretriäthylesters  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  durch Kochen mit konz. Salzsäure (R., TH., *Soc. 89*, 641). Durch Kochen von Aconitimidssäure  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CH \cdot CO \end{smallmatrix} \cdot NH$  bzw.  $HO_2C \cdot CH : C \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} \cdot NH$  (Syst. No. 3367) mit Natronlauge

(SCHROETER, *B. 38*, 3185). Beim Erhitzen von Citrazinamid  $H_2N \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup CH : C(OH) \\ \diagdown CH : C(OH) \end{smallmatrix} \cdot N$  (Syst. No. 3349) im geschlossenen Rohr mit Kalilauge auf  $150^\circ$  (RUHEMANN, *B. 27*, 1271).

**Darst.** Je 100 g Citronensäure werden in Rundkölbchen rasch erhitzt und so lange im Sieden erhalten bis das ( $\frac{1}{2}$  Meter lange) Ableitungsrohr eben seiner ganzen Länge nach mit öligen Tropfen besetzt ist. Man gießt den Kolbeninhalt in eine warme Schale, gibt 15 g Wasser hinzu und erhitzt mehrere Stunden auf dem Wasserbade, bis die Masse beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dann wird dieselbe zerkleinert und mit absolutem Äther überschichtet. Etwa die Hälfte der angewandten Citronensäure bleibt ungelöst zurück. Die ätherische Lösung verdunstet man, ihren Rückstand krystallisiert man aus Wasser um (PAWOLLECK, *A. 178*, 153). — HUNAEUS (*B. 9*, 1751) rät, Citronensäure einen Tag lang (im Paraffinbade) bei  $140^\circ$  unter Einleiten von Chlorwasserstoff zu erhitzen, die Masse in Wasser zu lösen, zur Trockne zu verdampfen und dann wie PAWOLLECK (s. o.) zu verfahren. — Man kocht 100 g krystallisierte Citronensäure 4–6 Stunden lang am Kühler mit 50 g Wasser und 100 g reiner Schwefelsäure, läßt dann erkalten, rührt das Produkt mit rauchender Salzsäure an und saugt die in rauchender Salzsäure schwer lösliche Aconitsäure ab (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] **35**, 205); oder man behandelt das Reaktionsprodukt statt mit Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser und extrahiert die Aconitsäure mit Äther (FITTIG, *A. 314*, 15). — Man erhitzt Acetylcitronensäuretriäthylester  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  auf  $250$ – $280^\circ$ , bis die theoretische Menge Essigsäure überdestilliert ist; den hinterbleibenden Aconitsäuretriäthylester rektifiziert man zweimal im Vakuum; dann verseift man ihn durch längeres Kochen mit konz. Salzsäure und destilliert diese unter vermindertem Druck ab (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B. 18*, 1954). — Man tröpfelt 10 g Acetylcitronensäureanhydrid (Syst. No. 2625), gelöst in wenig 96%igem Alkohol, in eine kochende Lösung von 20 g Kali in 100 ccm Alkohol und kocht noch einige Minuten lang; man filtriert die erkaltete, mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung, fügt Wasser hinzu, entfernt den Alkohol durch Destillation, dampft zur Trockne und extrahiert die Aconitsäure mit Äther (EASTERFIELD, SELL, *Soc. 61*, 1007).

Vierseitige Blättchen (aus Wasser) (BAUP; PEBAL; HENTSCHEL); Nadeln (aus Wasser oder Äther) (BRACONNOT; BEHR; v. LIPPMANN; EASTERFIELD, SELL). Schmilzt bei  $185^\circ$  (v. L.),  $186^\circ$  (Zers.) (HENTSCHEL),  $187$ – $188^\circ$  (Zers.) (BEHR),  $190^\circ$  (EA., S.),  $191^\circ$  (CLAISEN, HORI),  $186^\circ$ , wenn aus Wasser krystallisiert,  $191$ – $192^\circ$ , wenn aus ätherischer Lösung mit Petroläther gefällt (CONRAD). — Löslich in 3 Tln. Wasser bei  $15^\circ$  (BAUP), in 5,37 Tln. bei  $13^\circ$  (DESS., *A. Spl. 2*, 189), in 2 Tln. 88%igem Alkohol bei  $12^\circ$  (BAUP). Schwer löslich in Äther (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] **52**, 342 Anm.). — Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 481,319 Cal. (LUGNIN, *A. ch.* [6] **23**, 206), 476,3 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *Ph. Ch.* **10**, 417), bei konstantem Druck: 475,4 Cal. (ST., K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante für die erste Stufe  $k_1$ , bei  $25^\circ$ :  $1,36 \times 10^{-3}$  (WALDEN, *Ph. Ch.* **10**, 570),  $1,58 \times 10^{-3}$  (WALKER, *Soc. 61*, 707); elektrolytische Dissoziationskonstante für die zweite Stufe  $k_2$ , bei  $25^\circ$ :  $3,5 \times 10^{-5}$  (durch Leitfähigkeit bestimmt) (WEGSCHEIDER, *M. 23*, 635). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 331.

Aconitsäure geht beim Erhitzen auf 140° im Vakuum (ANSCHÜTZ, BERTRAM, *B.* 37, 3967) oder beim Kochen mit Acetylchlorid (EASTERFIELD, SELL, *Soc.* 61, 1009; vgl. ANSCHÜTZ, BERTRAM) in die Anhydrosäure



(Syst. No. 2620) über, aus der dann bei weiterem Erhitzen im Vakuum Itaconsäureanhydrid entsteht (ANSCHÜTZ, BERTRAM). Beim Erhitzen von Aconitsäure (unter gewöhnlichem Druck) über ihren Schmelzpunkt (CRASSO, *A.* 34, 59, 63; SWARTS, *J.* 1873, 579) oder mit Wasser auf 180° (PEBAL, *A.* 98, 94) entstehen Itaconsäure und Kohlendioxyd. Aconitsäure liefert bei der elektrolytischen Reduktion in der Kälte in saurer Lösung bei Anwendung einer Quecksilberkathode Tricarballysäure (MARIE, *C. r.* 136, 1331). Wird von Natriumamalgam in Tricarballysäure übergeführt (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 188; WICHELHAUS, *A.* 132, 61). Reduktion durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Platin: FOKIN, *Ж.* 40, 316; *C.* 1908 II, 1996; *Z. Ang.* 22, 1499). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschlußrohr auf 200° unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> + CO und H<sub>2</sub>O Diconsäure C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (s. S. 852) (GEUTHER, HERGT, *J. pr.* [2] 8, 382). Verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure bei 100° zu Bromtricarballysäure (SABANJEV, *Ж.* 8, 290; *B.* 9, 1442, 1603). Gibt mit unterchloriger Säure ein sirupöses Produkt, das beim Erwärmen mit Kalkmilch eine (unreine) Oxycitronensäure (Syst. No. 267) liefert (PAWOLLECK, *A.* 178, 155; vgl. KILIANI, LÖFFLER, *B.* 37, 3616). Beim Stehen der wäbr. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Anilin entsteht Aconitdianilidsäure C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>H)(CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (MICHAEL, *Am.* 9, 193); beim Kochen dieser Lösung oder beim Erhitzen von Aconitsäure mit

3 Mol.-Gew. Anilin auf 140° wird Aconitamilsäureanilid C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(CO·C·CH<sub>2</sub>·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (Syst. No. 3367) erhalten (PEBAL, *A.* 98, 81; *M., Am.* 9, 192). Aconitsäures Calcium geht bei der Gärung mit Casein in Bernsteinsäure über (DESSAIGNES, *J.* 1850, 375). — Prüfung der Aconitsäure auf Reinheit (besonders auf Abwesenheit von Citronensäure): PAWOLLECK, *A.* 178, 154.

NH<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>. Gleichseitig dreieckige Blättchen mit abgestumpften Ecken. Löslich in 6,5 Tln. Wasser bei 15° (BAUP, *A.* 77, 303; BEHR, *B.* 10, 353). (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Leichter löslich in Wasser als das vorhergehende Salz (BAUP). Li<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Verliert 1 Mol. Wasser bei 145°, das zweite bei 180°; zersetzt sich bei 200° (GUINCHET, *C. r.* 94, 456). Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + 6 H<sub>2</sub>O. Blättchen. Löslich in 2 Tln. Wasser bei 15° (BAUP). Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O. Krystalle. Verliert das Wasser bei 100° oder im Vakuum (G.). Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 108. — KC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>. Mikroskopische Prismen (G.); zuweilen auch büschelartig gruppierte dreieckige Blättchen (BAUP). Löslich in 11 Tln. Wasser bei 15° (BAUP), in 9 Tln. bei 17° (G.). — K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O. Vierseitige Blättchen. Löslich in Wasser (BAUP). — K<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O. Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 130°; zersetzt sich gegen 150°. Löslich in 2,65 Tln. Wasser bei 16° (G.). — K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Zerfließliche Nadeln. Verliert bei 100° 1 Mol. Wasser, bei 190° auch das zweite; zersetzt sich gegen 200° (G.). — Cuprisalz. Bläulichgrüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser (BRACONNOT, *A. ch.* [2] 39, 12; BUCHNER, *A.* 28, 245). Löslich in Salpetersäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 189). — Ag<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Weißer käsiger Niederschlag (REGNAULT, *A.* 19, 148, 152), der allmählich kristallinisch wird (GEUTHER, HERGT, *J. pr.* [2] 8, 375). Sehr wenig löslich in Wasser; löslich in Säuren (REG.). Verpufft beim Erhitzen (REG.). Schwärzt sich am Licht und beim Kochen mit Wasser (BU.). — MgC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (PARSONS, *Am.* 4, 42). — Mg<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Kleine verlängerte Oktaeder oder Prismen. Löslich in 9,6 Tln. Wasser bei 17°. Verliert das Krystallwasser bei 180° (GUINCHET). Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 539. — CaC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O. F. In *Sorghum saccharatum* (PARSONS, *Am.* 4, 42). Gummiartig; sehr löslich in Wasser. Verliert bei 100° die Hälfte seines Krystallwassers, bei 130° die zweite; zersetzt sich bei 145° (G.). — Ca<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Schiefe Prismen, die sehr wenig in Wasser löslich sind. Das krystallisierte Salz geht in wäbr. Suspension allmählich in Lösung. Die wäbr. Lösung hinterläßt beim Verdampfen in der Kälte ein amorphes, in kaltem Wasser sehr leicht lösliches Salz von gleicher Zusammensetzung. Verliert 2 Mol. Wasser bei 210°, das dritte hält es noch bei 310° (G.). — Ca<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O. Gummiartig oder krystallinisch, löslich in 99 Tln. Wasser von 15° (BAUP, *A.* 77, 303). Einmal auskrystallisiert, ungemien schwer in Wasser löslich (BEHR, *B.* 10, 354; v. LIPPMANN, *B.* 12, 1650). Verliert bei 100° sein Krystallwasser nur zum Teil (BAUP). — Sr<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Löslich in 160 Tln. Wasser bei 16°. Verliert sein Krystallwasser bei 220°; zersetzt sich bei 280° (G.). — Ba(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Kleine kurze Prismen. Löslich in 24 Tln. Wasser bei 17°. Zersetzt sich bei 130° (G.). — Ba<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Gallertartiger Niederschlag. Verliert beim Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (GEUTHER, HERGT, *J. pr.* [2] 8, 375) oder bei 100° das erste, bei 180° das zweite, bei 200° das letzte Mol. Wasser, zersetzt sich gegen 280° (G.). Löslich in 8,95 Tln. Wasser bei 20° (REGNAULT, *A.* 19, 152); unlöslich in Wasser (G.). — ZnC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (PARSONS, *Am.* 4, 41). — Zn<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Krystalle. Wird bei 125° wasserfrei. Unlöslich in Wasser (G.). —

$Cd_3(C_6H_5O_6)_2 + 6H_2O$ . Prismen. Verliert sein Krystallwasser bei  $150^\circ$ , zersetzt sich bei  $180^\circ$ . Löslich in 906,5 Tln. Wasser bei  $17^\circ$  (G.). —  $Pb_3(C_6H_5O_6)_2 + 3H_2O$ . Feinflockiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser (BUCHNER). Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei (PARSONS). —  $Pb_3(C_6H_5O_6)_2 + 2PbO + 3H_2O$ . Amorph. Wird bei  $150^\circ$  wasserfrei. Löslich in Salpetersäure, schwieriger in Essigsäure (OTTO, A. 127, 180). —  $Mn_3(C_6H_5O_6)_2 + 12H_2O$ . Rosenrote Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (BAUF). —  $Co_3(C_6H_5O_6)_2 + 3H_2O$ . Rosenrotes Pulver, löslich in 29 Tln. Wasser von  $16^\circ$ . Verliert sein Krystallwasser bei  $215^\circ$ ; zersetzt sich bei  $220^\circ$  (G.). —  $NiC_6H_5O_6 + H_2O$ . Hellgrüner Niederschlag, der bei längerem Kochen krystallinisch wird und in  $Ni_3(C_6H_5O_6)_2 + 6H_2O$  übergeht. Verliert sein Wasser bei  $190^\circ$  und zersetzt sich bei  $225^\circ$  (G.). —  $Ni_3(C_6H_5O_6)_2 + 6H_2O$ . Krystalle. Verliert sein Wasser bei  $220^\circ$ ; zersetzt sich bei  $230^\circ$  (G.).

Diconsäure  $C_9H_{10}O_6$ . B. Beim Erhitzen von Citronensäure oder Aconitsäure mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $190$ – $200^\circ$  (GEUTHER, HERGT, J. pr. [2] 8, 381, 382). Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter schwacher Bräunung bei  $199$ – $200^\circ$ . Beginnt bei  $190^\circ$  zu sublimieren. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. —  $(NH_4)_2C_9H_8O_6$ . Schmilzt bei etwa  $95^\circ$ . —  $K_2C_9H_8O_6$ . —  $CuC_9H_8O_6 + 3H_2O$ . —  $MgC_9H_8O_6 + 6H_2O$ . —  $CaC_9H_8O_6 + H_2O$ . —  $SrC_9H_8O_6 + 5H_2O$ . —  $Ba(C_9H_7O_6)_2$ . Amorph. Sehr leicht löslich. —  $BaC_9H_8O_6 + 11\frac{1}{2}H_2O$ . Krystallkrusten. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. —  $Zn(C_9H_7O_6)_2 + 7H_2O$ . —  $ZnC_9H_8O_6 + 6H_2O$ . Tafeln. —  $SnC_9H_8O_6 + SnO + 4H_2O$ . —  $MnC_9H_8O_6 + 5H_2O$ . —  $(HO)_2FeC_9H_8O_6$ . —  $CoC_9H_8O_6 + 6H_2O$ . —  $NiC_9H_8O_6 + 6H_2O$ .

Diconsäurediäthylester  $C_{13}H_{18}O_6 = C_2H_5O_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Diconsäure und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (GEUTHER, HERGT, J. pr. [2] 8, 392). — Schweres, nicht destillierbares Öl.

Trimethylester der Aconitsäure  $C_9H_{12}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung der Aconitsäure (HUNAEUS, B. 9, 1750; SCHNEIDER, B. 21, 670). Durch Kochen der Aconitsäure mit Schwefelsäure und Methylalkohol (BUCHNER, WITTER, B. 27, 873). Entsteht bei der Destillation des Citronensäuretrimethylesters (H.) und des Chlor- (oder Brom-)tricarballysäuretrimethylesters (H.; BERTRAM, B. 36, 3292). Aus Acetylcitronensäuretrimethylester durch Abspaltung von Essigsäure bei  $250$ – $280^\circ$  (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, B. 18, 1954). — Kp:  $270$ – $271^\circ$  (H.); Kp<sub>25</sub>:  $170$ – $180^\circ$  (BU., W.); Kp<sub>14</sub>:  $161^\circ$  (A., K.). Löslich in Alkohol und Äther (SCH.). — Addiert HBr unter Bildung von Bromtricarballysäureester (BE.). Liefert mit sehr konz. Ammoniak Citrazinsäure (Syst. No. 3349) (SCH.). Reagiert mit Natriummalonsäurediäthylester unter Bildung des Butanpentacarbonsäurediäthyltrimethylesters  $(C_2H_5 \cdot O_2C) \cdot CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (BE.). Erzeugt mit Diazoesigsäuremethylester bei  $60^\circ$  zwei isomere Pyrazolintricarbonsäureessigsäure-tetramethylester (Syst. No. 3688) (BU., W., B. 27, 873).

Triäthylester  $C_{15}H_{20}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einleiten trocknen Chlorwasserstoffs in eine äthylalkoholische Lösung der Aconitsäure (CRASSO, A. 34, 57; MERCADANTE, G. 1, 248; RUHEMANN, B. 20, 3368). Durch Erhitzen des Citronensäuretriäthylesters mit  $PCl_5$  (oder  $PCl_3$ ) und nachfolgende Destillation des Reaktionsproduktes (CONEN, B. 12, 1655; BRÜHL, A. 235, 20). Durch Erhitzen des Acetylcitronensäuretriäthylesters auf  $250$ – $280^\circ$  (s. auch Darstellung der Aconitsäure) (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, B. 18, 1954). — Öl. Destilliert unter gewöhnlichem Druck bei  $275^\circ$  unter Zersetzung (Co.; ME.); Kp<sub>25</sub>:  $250$ – $253^\circ$  (Co.; BR.); Kp<sub>22</sub>:  $174$ – $175^\circ$  (R.); Kp<sub>14</sub>:  $171^\circ$  (A., K.); Kp<sub>12</sub>:  $164$ – $165^\circ$  (MICHAEL, TISSOT, J. pr. [2] 52, 342). D<sub>4</sub>: 1,074 (CR.), 1,075 (KLIMENKO, BUCHSTAB, ZE. 22, 99); D<sub>2</sub>: 1,064 (Co.; BR.). n<sub>D</sub>: 1,45255; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,45562; n<sub>D</sub><sup>25</sup>: 1,46981 (BR.). Dielektrizitätskonstante: DRUDE, Ph. Ch. 23, 311; LOEWE, Ann. d. Physik [N. F.] 66, 398. Elektrische Absorption: DRUDE. Ist annähernd so sauer wie Malonester (VORLÄNDER, B. 36, 279). — Addiert Brom (M., T.). Durch Erhitzen mit Natriummalonsäureester und Alkohol entstehen die Ester der Cyclopentan-4-dicarbonsäure-(1.2) (Syst. No. 1331a) und der beiden stereoisomeren Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäuren (s. S. 863); mit Natriummalonsäureester und Benzol entstehen nur die Ester der beiden Butantetracarbonsäuren (AUWERS, B. 26, 364; 27, 1115). Liefert mit wäßr. Ammoniak in der Kälte Citrazinamid (LOVEN, B. 22, 3054 Anm.; RUHEMANN, B. 20, 3367; vgl. R., TYLER, Soc. 69, 530 Anm.).

Tripropylester  $C_{15}H_{20}O_6 = C_3H_7 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_3H_7) : CH \cdot CO_2 \cdot C_3H_7$ . B. Durch Erhitzen des Acetylcitronensäuretripropylesters auf  $250$ – $280^\circ$  (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, B. 18, 1954). — Kp<sub>12</sub>:  $195^\circ$ .

Tri-akt.-amylester (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{21}H_{30}O_6 = C_5H_9 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_5H_9) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_5H_9$ . B. Durch Spaltung des Acetylcitronensäuretriämyl-esters bei seiner Destillation unter gewöhnlichem Druck (WALDEN, Ph.

Ch. 20, 578). —  $K_{p_{26}}$ : 241–243°.  $D_4^{20}$ : 1,0029.  $n = 1,4572$ . Molekular-Refraktion und Dispersion: W.  $[\alpha]_D^{20}$ : +6,16° (W.).

Trichlorid  $C_6H_5O_3Cl_3 = ClOC \cdot CH_2 \cdot C(COCl) \cdot CH \cdot COCl$ . B. Man trägt 72 g  $PCl_5$  in ein inniges Gemisch aus 20 g Aconitsäure und 100 g  $POCl_3$  ein, läßt 15 Stunden stehen, erhitzt 1 Stunde auf dem Wasserbade und destilliert dann im Vakuum (KLIMENKO, BUCHSTAB, *Ж.* 22, 99; MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 52, 343). — Flüssig.  $K_{p_{20}}$ : 155–157°.

Triamid  $C_6H_5O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot NH_2) \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Neben Citrazinsäure (?) aus Aconitsäuretriäthylester und 5 Thn. wäbr. Ammoniak (spez. Gew.: 0,834 bei 0°) in der Kälte (HOTTER, *B.* 22, 1078). — Feine gelbe Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 250°, verkohlt oberhalb 260°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. Unlöslich in absolutem Alkohol, Äther und Chloroform.

4. *Aceconitsäure*  $C_6H_8O_6 = C_3H_5(CO_2H)_3$  s. bei Bromessigsäureäthylester, S. 214.

5. *Methyl-methylsäure-butendisäure, Carboxymesaconsäure*  $C_6H_8O_6 = (HO_2C)_2C:C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben Mesaconsäure und Citraconsäure, beim Verseifen von Chlorpropan- $\alpha$ - $\beta$ -tricarbonsäure-triäthylester mit Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 23, 1934). — F: 168°. Zerfällt bei 172° in Mesaconsäure und  $CO_2$ .

### 3. Tricarbonsäuren $C_7H_8O_6$ .

1. *3-Methylsäure-hexen-(4)-disäure,  $\gamma$ -Butylen- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäure*  $C_7H_8O_6 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\gamma$ -Butylen- $\alpha,\beta,\delta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester oder  $\gamma$ -Butylen- $\alpha,\beta,\delta,\delta$ -hexacarbonsäure-hexaäthylester oder  $\gamma$ -Butylen- $\alpha,\beta,\delta,\delta$ -pentacarbonsäure-pentaäthylester durch Kochen mit 10%iger Salzsäure (GUTZEIT, ENGELMANN, *J. pr.* [2] 66, 107, 110, 112). — Krystalle (aus Äther oder Aceton-Chloroform). F: 148°. Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton, schwer in Äther, Benzol, Chloroform. Die Lösung des neutralen Ammoniumsalzes gibt mit Ag-, Pb- und Cu-Salzen Niederschläge.

2. *2-Methyl-3-methylsäure-penten-(2 oder 3)-disäure,  $\beta$ - oder  $\alpha$ -Butylen- $\alpha,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure, Methyloaconitsäure*  $C_7H_8O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3) \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CO_2H) \cdot CH \cdot CO_2H$ . B. Aus den Methyl-cyan-aconitsäureestern  $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 879) und  $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (S. 879) beim Kochen mit konz. Salzsäure (ROGERSON, THORPE, *Soc.* 89, 642, 646). Beim Erwärmen des Methyl-dicarboxyaconitsäurepentamethylesters  $(CH_3 \cdot O_2C)_2C(CH_3) \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2$  (S. 883) mit der 4-fachen Menge 25%iger Natronlauge auf 60–70° (ANSCHÜTZ, DESCHAUER, *A.* 347, 11). — Nadeln (aus Wasser). F: 159° (R., Th.), 169–172° (Zers.) (A., D.). Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (A., D.). — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid die Anhydro- $\alpha$ -methyl-aconitsäure

$CH_3 \cdot CH \cdot CO \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$  (Syst. No. 2620) (R., Th.). —  $Ag_2C_7H_8O_6$ . Weißer Niederschlag (R., Th.), verpufft schwach beim Erhitzen (A., D.).

3. *3-Methyl-2-methylsäure-penten-(3)-disäure,  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -propylen- $\alpha,\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -carboxy-glutaconsäure*  $C_7H_8O_6 = HO_2C \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Triäthylester  $C_{11}H_{20}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Malonsäureester, Tetrolsäureester und Natriumalkoholat in Alkohol (FEIST, *A.* 345, 82, 109). Aus Natriummalonester und  $\beta$ -Chlor-crotonsäureäthylester oder  $\beta$ -Chlor-isocrotonsäureäthylester (FICHTER, SCHWAB, *A.* 348, 251). — Kp: 260–270° (FE.);  $K_{p_{12}}$ : 163–165° (Fr., SCH.). — Gibt mit Natronlauge trans- $\beta$ -Methyl-glutaconsäure (FE.), mit Barytwasser ein Gemenge von cis- und trans- $\beta$ -Methyl-glutaconsäure (Fr., SCH.).

Diäthylester-amid  $C_{11}H_{17}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäure-diäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (a. S. 854) beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure ohne Kühlung (ROGERSON, THORPE, *Soc.* 87, 1692). — Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 181° unter Gasentwicklung. Geht beim Erhitzen auf 190° in 2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester über.

**Diäthylester-nitril,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäure-diäthylester**  $C_{11}H_{18}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 23 g Natrium in 70 g Alkohol mit 113 g Cyanessigester und 130 g Acetessigester beim Kochen (ROGERSON, THORPE, *Soc.* **87**, 1687). — Öl.  $Kp_{25}$ : 170–172°. — Gibt bei der Verseifung mit konz. Salzsäure die  $\beta$ -Methyl-glutaconsäure, 2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin und 2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester. Beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge entstehen Malonsäure und 2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin. Gibt bei Behandlung mit kalter wäbr. Kalilauge die Kalium-Verbindung  $KC_{11}H_{14}O_4N$  (gelbe Nadeln aus Alkohol).

#### 4. Tricarbonsäuren $C_8H_{10}O_6$ .

1. **2-Methyl-3-methylsäure-heren-(2)-disäure.  $\gamma$ -Amylen- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure, dreibasische Hämatinsäure**  $C_8H_{10}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3) : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. KÜSTER, *B.* **33**, 3021; **35**, 2948; *A.* **345**, 1. — Nur in Form von  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO_2H$  ( $CH_3 \cdot \ddot{C} \cdot CO_2H$ ) („einbasische Hämatinsäure“). Salzen bekannt. — Das Anhydrid

Syst. No. 2620) entsteht neben dem ihm entsprechenden Imid  $C_6H_8O_4N$  (Syst. No. 3367) bei der Oxydation von Hämatin (KÜSTER, *B.* **29**, 823), von Hämatoporphyrin (K., *B.* **30**, 107), von Phylloporphyrin (MARCHELEWSKI, *J. pr.* [2] **65**, 163), von Bilirubin bzw. Biliverdin (K., *H.* **28**, 323; **59**, 90) mit Natriumdichromat und Eisessig. Die Salze der dreibasischen Hämatinsäure bilden sich durch Auflösen des Anhydrides in Alkalien (K., *A.* **315**, 197) oder durch Digerieren des Imides mit Alkalien (K., *A.* **315**, 194; *H.* **54**, 515). — Zerfällt, aus den Salzen in Freiheit gesetzt, sofort in Wasser und das Anhydrid  $C_6H_8O_5$  (K., *A.* **315**, 197). — Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung des Anhydrides gibt mit vielen Metallsalzen Niederschläge (K., *A.* **315**, 200). —  $(NH_4)_2C_6H_8O_5$ . Krystalle (aus Wasser) (K., *A.* **315**, 201). —  $Ag_3C_6H_7O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ . Amorph (K., *B.* **32**, 678; *A.* **315**, 204). —  $Ca_5C_{32}H_{28}O_{23}$ . Nadeln (K., *A.* **315**, 202). — Strontiumsals. Nadeln (K., *A.* **315**, 202). —  $Ba_5C_{32}H_{30}O_{24}$ . Undeutlich krystallinisch (K., *A.* **315**, 204). —  $Fe_5C_{32}H_{22}O_{24} + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Amorpher ziegelroter Niederschlag (K., *A.* **315**, 204).

**Monomethylester**  $C_9H_{12}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3) : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$ . *B.* Beim Kochen des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure mit Methylalkohol und 30%iger Salzsäure, neben anderen Produkten (KÜSTER, *H.* **54**, 516). — Öl.  $Kp_{11}$ : 173–176°. — Gibt mit Natriumäthylat in Äther neben Hämatinsäure und dem Natriumsalz des Esters geringe Mengen einer Verbindung  $C_8H_8O_5$  (s. u.). —  $(NH_4)_2C_9H_{10}O_6$ . Hygroskopischer Niederschlag; gibt beim Erhitzen die Verbindung  $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \ddot{C} \cdot CO_2H$   $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} NH$ . —  $CH_3 \cdot \ddot{C} \cdot CO_2H$

$Ag_2C_9H_{10}O_6$ . Amorph. —  $CaC_9H_{10}O_6$ . Blättchen.

Verbindung  $C_8H_8O_5$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von Natriumäthylat auf den Monomethylester der dreibasischen Hämatinsäure in absolutem Äther; es wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt (KÜSTER, *H.* **54**, 541). — Krystalle (aus Äther). *F.*: 189°. Die wäbr. Lösung reagiert sauer. Die wäbr., mit Ammoniak neutralisierte Lösung färbt sich mit Ferrichlorid rot. — Natriumsalz. Amorph. Löslich in Äther. —  $Ag_2C_8H_8O_5$ .

**Trimethylester der dreibasischen Hämatinsäure**  $C_{11}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) : C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid in Benzol (KÜSTER, *B.* **33**, 3021; *A.* **315**, 204). Aus dem Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure mittels methylalkoholischer Salzsäure neben anderen Produkten (K., *H.* **54**, 521). — Dickes Öl.  $Kp_{10}$ : 165–167° (K., *H.* **54**, 521);  $Kp$ : 300–301° (K., *A.* **315**, 205). — Einw. von alkoholischem Ammoniak: K., *H.* **44**, 399.

**Monoäthylester**  $C_{10}H_{14}O_6 = HO_2C \cdot C(CH_3) : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim 5-stündigen Kochen des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure mit ca. 2%iger alkoholischer Salzsäure (KÜSTER, *H.* **54**, 521). — Öl.  $Kp_{17}$ : 177–179°;  $Kp_{10}$ : 165°. — Zersetzt sich beim Erhitzen teilweise unter Bildung von Bernsteinsäure. Über die Produkte der Einw. von Natriumäthylat in absolutem Äther vgl. K., *H.* **54**, 535. Gibt beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure das Hämatinsäureanhydrid. — Ammoniakverbindung. Weiße hygroskopische Masse. —  $Ag_2C_{10}H_{12}O_6$ . Nadeln. Löslich in heißem Wasser unter teilweiser Verseifung. —  $CaC_{10}H_{12}O_6$ . Blättchen. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. —  $PbC_{10}H_{12}O_6$ . Krystalle.

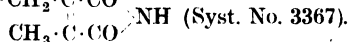
**Diäthylester**  $C_{12}H_{18}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $HO_2C \cdot C(CH_3) : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim 10-stündigen Kochen des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure mit ca. 2%iger alkoholischer Salzsäure (KÜSTER, *H.* **54**, 527). — Öl.  $Kp_{15}$ : 179–180°. — Wird durch verdünnte Natronlauge oder Ammoniak in der Kälte verseift.

**Triäthylester**  $C_{14}H_{22}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Silbersalz der dreibasischen Hämatinsäure und Methyljodid (KÜSTER, *H.* 54, 529). — Schwach gelbliches Öl.  $Kp_{16}$ : 191°. — Zersetzt sich langsam schon bei Zimmertemperatur.

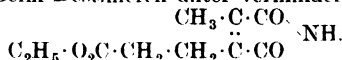
**Monoamid**  $C_8H_{11}O_5N = H_2N \cdot CO \cdot C(CH_3) : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $HO_2C \cdot C(CH_3) : C(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Disilbersalz entsteht aus dem Imid

$HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot NH$  (Syst. No. 3367) der dreibasischen Hämatinsäure in der mit Ammoniak neutralisierten alkoholischen Lösung und Silbernitrat (KÜSTER, *H.* 54, 513). —  $Ag_2C_8H_9O_5N$ .

**Monomethylester-monoamid**  $C_9H_{13}O_5N = H_2N \cdot CO \cdot C(CH_3) : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder  $HO_2C \cdot C(CH_3) : C(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von Ammoniak auf den (nicht ganz rein erhaltenen) Methylester des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure in ätherischer Lösung (KÜSTER, *H.* 54, 518). —  $NH_4C_9H_{13}O_5N$ . Sehr hygroskopisch. Gibt mit Säuren den Ester der dreibasischen Hämatinsäure  $HO_2C \cdot C(CH_3) : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Gibt beim Erhitzen den Methylester des Hämatinsäureimids



**Monoäthylester-monoamid**  $C_{10}H_{15}O_5N = H_2N \cdot CO \cdot C(CH_3) : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $HO_2C \cdot C(CH_3) : C(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei der Einw. von Ammoniak auf den (nicht ganz rein erhaltenen) Äthylester des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure in ätherischer Lösung (KÜSTER, *H.* 54, 525). —  $NH_4C_{10}H_{15}O_5N$ . Blättchen. Zersetzt sich bei 105–110°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — Geht beim Lösen in Wasser in das Ammoniumsalz des Hämatinsäuremonoäthylesters über. Beim Destillieren unter vermindertem Druck entsteht der Äthylester des Hämatinsäureimids

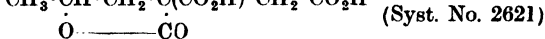


**2. 3.3-Dimethylsäure-hexen-(4)-säure-(6),  $\alpha$ -Amylen- $\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -carboxy-glutaconsäure**  $C_8H_{10}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester**  $C_{14}H_{22}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Isoaconitsäureester (s. S. 848) durch Natriumäthylat und Äthyljodid (GUTHZEIT, LASKA, *J. pr.* [2] 58, 406). — Öl.  $Kp_{16}$ : 176–177°.

**Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäure-diäthylester**  $C_{14}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Cyan-glutaconsäure-diäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  beim Kochen mit alkoholischem Natriumäthylat und Äthyljodid (GUTHZEIT, EYSEN, *J. pr.* [2] 80, 43). — Nadeln (aus hochsiedendem Petroläther). *F.*: 79°.

**3. 3.3-Dimethylsäure-hexen-(5)-säure-(1),  $\delta$ -Amylen- $\alpha,\beta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_8H_{10}O_6 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Der Triäthylester entsteht durch Einführen von Allyl in den Äthan- $\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylester (HJELT, *B.* 16, 333). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 151° (H., *B.* 16, 333). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (H., *B.* 16, 333). — Zerfällt bei 160° in Allylbernsteinsäure und Kohlendioxyd (H., *B.* 16, 334). Wird die Lösung der Säure in rauchender Bromwasserstoffsäure über Kalihydrat verdunstet, so erfolgt Umwandlung in die isomere Lactonsäure



$O \text{ ——— } CO$   
(H., *B.* 16, 1258). — Das Silber-, Calcium- und Bariumsalz sind in Wasser sehr wenig löslich (H., *B.* 16, 334).

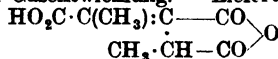
**Triäthylester**  $C_{14}H_{22}O_6 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Siehe bei der Säure. —  $Kp$ : 282–283° (HJELT, *B.* 16, 333).

**Diäthylester-nitril,  $\alpha$ -Allyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester**  $C_{14}H_{17}O_4N = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch 30-stündiges Erwärmen von Natrium-cyanbernsteinsäurediäthylester mit Allyljodid und Alkohol (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 260). — Öl.  $Kp_{35}$ : 207–210° (korr.).

**4. 2.3-Dimethyl-2-methylsäure-penten-(3)-disäure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -butylen- $\alpha,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -carboxy-glutaconsäure**  $C_8H_{10}O_6 = HO_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_3$ .

Diäthylester-nitril,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäure-diäthylester  $C_{12}H_{17}O_4N$  =  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Kaliumverbindung des  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäure-diäthylesters mit absolutem Alkohol und Methyljodid (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1695). — Öl.  $Kp_{25}$ : 167°. — Liefert bei der Verseifung  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-glutaconsäure  $HO_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  und 2.6-Dioxy-3.4-dimethyl-pyridin (Syst. No. 3134).

5. 2.4-Dimethyl-3-methylsäure-pentendisäure,  $\beta$ -Amylen- $\beta,\delta$ -tricarbonsäure, Dimethyl-aconitsäure  $C_8H_{10}O_6$  =  $HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CO_2H) : C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Dimethylcyanaconitsäuretriäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  beim Kochen mit starker Salzsäure (ROGERSON, THORPE, Soc. 89, 647). — Nadeln (aus Wasser). F: 164°. Zersetzt sich gegen 180° unter Gasentwicklung. — Liefert beim Kochen mit Acetylchlorid die Anhydridimethylaconitsäure



(Syst. No. 2620). —  $Ag_3C_8H_7O_6$ .

Diäthylester-nitril  $C_{12}H_{17}O_4N$  =  $NC \cdot CH(CH_3) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Dimethylcyanaconitsäuretriäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  beim Erwärmen mit Natriumäthylat (ROGERSON, THORPE, Soc. 89, 649). — Öl.  $Kp_{25}$ : 159°. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure Dimethylaconitsäure.

6. 2.3-Dimethyl-4-methylsäure-penten-(2)-disäure,  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -butylen- $\alpha,\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -carboxy-glutaconsäure  $C_8H_{10}O_6$  =  $HO_2C \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Diäthylester-nitril,  $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäure-diäthylester  $C_{12}H_{17}O_4N$  =  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 23 g Natrium in Alkohol mit 113 g Cyanessigester und 144 g Methylacetessigester beim Erhitzen (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1699). — Öl.  $Kp_{25}$ : 168°. — Liefert bei der Verseifung mit Salzsäure Dimethyl-glutaconsäure, mit Schwefelsäure 2.6-Dioxy-4.5-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3349), mit alkoholischer Kalilauge 2.6-Dioxy-3.4-dimethyl-pyridin (Syst. No. 3134).

## 5. Tricarbonsäuren $C_9H_{12}O_6$ .

1. 2-Methyl-3.3-dimethylsäure-hexen-(5)-säure-(1),  $\varepsilon$ -Hexylen- $\beta,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -allyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure  $C_9H_{12}O_6$  =  $CH_2 : CH \cdot CH_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Propan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäuretriäthylester, Äthyljodid und Natrium (HJELT, B. 25, 490) oder aus Äthylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-propionsäureester (BISCHOFF, B. 29, 972, 977); er wird mit Alkali verseift. — F: ca. 140° (H.). — Liefert bei 150° zwei stereoisomere  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -allyl-bernsteinsäuren und Kohlendioxyd (H.).

Triäthylester  $C_{15}H_{24}O_6$  =  $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe bei der Säure. —  $Kp$ : 283–285° (HJELT, B. 25, 490).

2. 3-Methyl-2.4-dimethylsäure-hexen-(3)-säure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\beta$ -amylen- $\alpha,\alpha,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -äthyl- $\alpha$ -carboxy-glutaconsäure  $C_9H_{12}O_6$  =  $(HO_2C) \cdot CH \cdot C(CH_3) : C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Diäthylester-nitril,  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -äthyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäure-diäthylester  $C_{12}H_{19}O_4N$  =  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3) : C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 23 g Natrium in Alkohol mit 113 g Cyanessigester und 158 g Äthylacetessigester beim Erhitzen (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1712). — Öl.  $Kp_{25}$ : 163°. — Liefert bei der Verseifung mit Salzsäure die  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl-glutaconsäure.

3. 4-Methyl-3.3-dimethylsäure-hexen-(4)-säure-(6),  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -amylen- $\alpha,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl- $\alpha$ -carboxy-glutaconsäure  $C_9H_{12}O_6$  =  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$ .

Diäthylester-nitril,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -äthyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäure-diäthylester  $C_{12}H_{19}O_4N$  =  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN)(C_2H_5) \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Kaliumverbindung des  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäurediäthylesters mit Äthyljodid und Alkohol beim Kochen (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1708). — Öl.  $Kp_{25}$ : 163°.

4. 2.2-Dimethyl-3-äthylsäure-penten-(3)-disäure(?), Isocamphorensäure  $C_9H_{12}O_6$  =  $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CH \cdot CO_2H$  (?). Zur Konstitution vgl. TIEMANN, SEMMLER, B. 28, 1350, 1352. — B. Aus Isocamphoronsäure und (1 Mol.-Gew.) Brom bei 120–125° (KACHLER, A. 191, 162). — Triklone (v. ЗЕРНОВОИЧ, J. 1877, 642) Tafeln. F: 226°.

5. **2.3.4-Trimethyl-2-methylsäure-penten-(3)-disäure,  $\gamma$ -Methyl- $\gamma$ -amyl- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\beta,\gamma$ -Trimethyl- $\alpha$ -carboxy-glutaconsäure**  $C_8H_{12}O_6$   
 $= (HO_2C)_2C(CH_3) \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

Diäthylester-nitril,  $\alpha,\beta,\gamma$ -Trimethyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäure-diäthylester  $C_{13}H_{18}O_4N$   
 $= C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 48 g  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäurediäthylester oder  $\beta,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutaconsäurediäthylester mit 4,6 g Natrium in Alkohol und 30 g Methyljodid beim Erhitzen (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1702, 1707). — Öl.  $K_{p_{25}}$ : 160—161°. — Liefert bei weiterer Methylierung  $\alpha,\beta,\gamma$ -Trimethyl- $\gamma$ -cyan-crotonsäureester, bei der Verseifung 2.6-Dioxy-3.4.5-trimethyl-pyridin und  $\alpha,\beta,\gamma$ -Trimethyl-glutaconsäure.

## 6. Tricarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_6$ .

1. **3.4.4-Trimethylsäure-hepten-(6),  $\zeta$ -Heptylen- $\gamma,\delta,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -allyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{10}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Butan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäuretriäthylester, Allyljodid und Natrium oder aus Allylmalonsäurediäthylester mit  $\alpha$ -Brom-buttersäureäthylester und Natrium; er wird mit Kalilauge verseift (HJELT, B. 25, 488). — F: 123°. — Beim Erhitzen auf 150° entstehen zwei stereoisomere  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -allyl-bernsteinsäuren.

Triäthylester  $C_{16}H_{26}O_6 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Siehe bei der Säure. — Kp: 282—291° (HJELT, B. 25, 489).

2. **2.2-Dimethyl-3.3-dimethylsäure-hexen-(5)-säure-(1),  $\beta$ -Methyl- $\epsilon$ -hexylen- $\beta,\gamma,\gamma$ -tricarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -allyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{10}H_{14}O_6 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .

Triäthylester  $C_{16}H_{26}O_6 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natriumallylmalonsäureester und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester (BISCHOFF, B. 29, 972, 977). — Kp: 295—300°.

7. **2-Methyl-3.4.4-trimethylsäure-hepten-(6),  $\beta$ -Methyl- $\zeta$ -heptylen- $\gamma,\delta,\delta$ -tricarbonsäure,  $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -allyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure**  $C_{11}H_{16}O_6 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ .

Triäthylester  $C_{17}H_{28}O_6 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Natriumallylmalonsäureester und  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäureäthylester (BISCHOFF, B. 29, 972, 977). — Kp: 290—295°.

## 3. Tricarbonsäure $C_n H_{2n-8} O_6$ .

**2-Methylsäure-pentadien-disäure, Allentricarbonsäure**  $C_6H_4O_6 = HO_2C \cdot CH : C : C(CO_2H)_2$ .

Triäthylester  $C_{12}H_{16}O_6 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen unter Kühlung von 2 At.-Gew. Natrium, gelöst in 12 Thn. absolutem Alkohol, in das Gemisch aus 1 Mol.-Gew.  $\beta,\beta$ -Dibrom-acrylsäureester und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Malonsäureester; man läßt mehrere Stunden bei 0° und dann noch 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, M. 17, 508). — Monoklin-prismatische (BECKE, M. 17, 512) Krystalle (aus Äther). F: 107°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Ligroin und Benzol, leicht in Eisessig.

## D. Tetracarbonsäuren.

### 1. Tetracarbonsäuren $C_n H_{2n-6} O_8$ .

1. **2.3-Dimethylsäure-butandisäure, Äthan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäure, „Acetylentetracarbonsäure“**  $C_6H_6O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Bei 1½-stündigem Kochen von 1 g des zugehörigen Tetramethylesters mit einem Gemisch von 4,5 ccm Natronlauge (D: 1,2) und 4,5 ccm Wasser (BUCHNER, WITTER, B. 25, 1158). Beim

Erwärmen von Äthanhexacarbonsäureester mit alkoholischem Kali (WEEVS, *Am.* 16, 575). Nadeln oder Tafelchen (aus Äther). F: 167–169° (Zers.) (B., WIT.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Essigsäure (WE.). — Zerfällt beim Erhitzen in  $CO_2$  und Bernsteinsäure (WISLICENUS, BÖCKLER, *A.* 285, 21), desgl. schon beim Kochen mit Wasser (WE.). —  $K_4C_6H_2O_8 + 2H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser (WE.).

**Symm. Dimethylester**  $C_8H_{10}O_8 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man läßt den Tetramethylester (30 g), gelöst in 2 Liter Methylalkohol mit 2 Mol.-Gew. KOH über Nacht stehen, verjagt den Methylalkohol, säuert den Rückstand an und schüttelt mit Äther aus (WALKER, APPLEYARD, *Soc.* 67, 771); zur Reinigung kocht man mit Wasser und Zinkhydroxyd und macht den Dimethylester aus seinem Zinksalz wieder frei. — F: 158–160° (Zers.). — Bei der Elektrolyse einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes entsteht Fumarsäuredimethylester.

**Tetramethylester**  $C_{10}H_{14}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Bei der Reaktion zwischen  $\alpha, \alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure-tetramethylester, Natriummethylat und Chlormalonsäuredimethylester, neben Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetramethylester (GUTHZEIT, ENGELMANN, *J. pr.* [2] 66, 123). — *Darst.* Man tröpfelt 80 g Brom in ein Gemisch aus Natriummethylat (23 g Natrium, 300 ccm Methylalkohol) und 132 g Malonsäuredimethylester (WALKER, APPLEYARD, *Soc.* 67, 770). — Kryställchen (aus Äther). F: 138° (BUCHNER, WITTER, *B.* 25, 1158), 137–138° (G., E.), 136° (BISCHOFF, *B.* 29, 1283), 135° (WA., A.). Unlöslich in Ligroin (WA., A.), schwer löslich in Äther (BU., WI.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1045,7 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *Ph. Ch.* 10, 420). — Gibt beim Erhitzen mit Brom auf 190° Äthylentetracarbonsäuretetramethylester (BI.).

**Symm. Diäthylester**  $C_{10}H_{14}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *Darst.* Man versetzt die Lösung von 28 g Äthan- $\alpha \beta$ -tetracarbonsäuretetraäthylester in 600 ccm 99%igem Alkohol mit einer Lösung von 36 g KOH in 120 ccm Alkohol, läßt das Gemisch durch Eis gekühlt 24 Stunden lang stehen und filtriert dann das ausgeschiedene Salz ab; es wird mit Alkohol gewaschen und durch Salzsäure zerlegt; der Diäthylester wird dann mit Äther ausgeschüttelt (GUTHZEIT, *A.* 214, 72). — Schiefwinklige hygroscopische Blättchen mit  $\frac{1}{2}H_2O$ . Schmilzt unter Abspaltung von  $CO_2$  bei 132–133°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Liefert beim Erhitzen auf 180° Bernsteinsäurediäthylester neben  $CO_2$ .

**Dimethyldiäthylester**  $C_{12}H_{18}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)_2C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes des Trimethylesters mit Äthylbromid und etwas Alkohol auf 100° (WALKER, APPLEYARD, *Soc.* 67, 774). — Dickflüssig.  $Kp_{18}$ : 200–203°.

**Methyltriäthylester**  $C_{13}H_{20}O_8 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Eintragen von Brom in ein Gemisch aus Malonsäuredimethylester und alkoholischer Natriumäthylatlösung (WALKER, APPLEYARD, *Soc.* 67, 773). — Nadeln (aus Ligroin). F: 58°.

**Tetraäthylester**  $C_{14}H_{22}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Äthylentetracarbonsäureester mit Zinkstaub und Salzsäure in der Kälte (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 16, 2632). — Bei der Destillation von Dioxalbernsteinsäuretetraäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (W. WISLICENUS, BÖCKLER, *A.* 285, 20). — Durch elektrolytische Zersetzung von Natrium-Malonsäurediäthylester in alkoholischer Lösung (MULLEKEN, *Am.* 15, 526). Aus Natrium-Malonsäureester in alkoholisch-ätherischer Lösung mit Brom (KÖTZ, STALMANN, *J. pr.* [2] 68, 167). Beim Eingießen einer ätherischen Lösung von 12,7 g Jod in eine Lösung von Natrium-Malonsäureester, dargestellt aus 2,3 g Natrium in absolutem Alkohol und 16 g Malonester (BISCHOFF, *B.* 16, 1046; BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2781). Bei der Einw. von Chlormalonsäurediäthylester auf Natrium-Malonsäurediäthylester (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 214, 68) oder Dinatrium-Malonsäureester in alkoholischer Lösung (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2785). Bei Einw. von Tetrachlormethan auf Dinatrium-Malonsäureester, neben Natrium- $\alpha, \gamma$ -dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester (DIMROTH, FEUCHTER, *B.* 36, 2239, Anm. 5; vgl. BISCHOFF, *B.* 28, 2830). In kleiner Menge aus Natrium-Malonsäureester und Propylenbromid, neben 2-Methyl-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester (MARBURG, *A.* 294, 115). Bei der Einw. von Natrium-Malonsäureester auf verschiedene Dibromide  $C_4H_8Br_2$  und  $C_6H_{10}Br_2$  (IPATJEW, *Ж.* 30, 391; *C.* 1898 II, 660; *J. pr.* [2] 59, 542; IPATJEW, BORDELIIUS, *Ж.* 34, 354; *C.* 1902 II, 106). Bei der Einw. von Natrium-Malonsäureester auf  $\alpha, \beta$ -Dibrom-tricarballylsäureester (RUHEMANN, ALLHEUSEN, *Soc.* 65, 14). Bei Einw. von 5-Brom-2.4.6-trijod-1.3-dinitro-benzol auf Natrium-Malonsäureester (JACKSON, BIGELOW, *B.* 42, 1868). Bei Einw. von Natrium-Malonsäureester auf o.o'-Dinitro-stilbendibromid (BISCHOFF, *B.* 21, 2076). Aus symm. Dinitroäthantetracarbonsäureester durch Reduktion mit Zinkpulver in essigsaurer Lösung (ULPIANI, GASPARINI, *G.* 32 II, 237).

**Tetragonale** (RONFALDI, *R. A. L.* [5] 14 I, 629) Prismen. F: 76° (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 214, 68). Periodische Erscheinungen bei der Krystallisation unterkühlter Schmelzen:

ALENEJEV, *M.* **38**. 1120; *C.* **1907** I. 875. Kp: 305° (Zers.) (CONRAD, BISCHOFF); Kp<sub>6</sub>: 200° bis 210° (MARBURG, *A.* **294**. 115). D<sub>20</sub><sup>25</sup>: 1.0643; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.41058 (EIKMAN, *C.* **1909** II. 2146). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1661,9 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *Ph. Ch.* **10**, 421). — Chlor erzeugt Äthylentetracarbonsäureester (BISCHOFF, *B.* **24**, 2024). Äthylentetracarbonsäureester entsteht auch bei der Einw. von Brom in Gegenwart von Natriumäthylatlösung (KÖTZ, STALMANN, *J. pr.* [2] **68**, 163), sowie bei der Einw. von Jod in Gegenwart von Natriumäthylat (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *A.* **239**, 130). Äthantetracarbonsäureester gibt mit Ammoniak das Tetraamid der Äthantetracarbonsäure (BISCHOFF, RACH, *B.* **17**, 2788). Bei der Einw. von Hydrazin entsteht das Dihydrazid

$$\begin{array}{c} \text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{HN} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}$$

(SALOMON, POHL, *B.* **28**, 1722). Beim Erhitzen von Äthantetracarbonsäureester mit Wasser auf 150° entsteht Bernsteinsäure (KÖTZ, STALMANN, *J. pr.* [2] **68**, 171). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure oder beim Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbade Äthan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure (CONRAD, BISCHOFF, *A.* **214**. 70, 71). — Die Dinatriumverbindung des Äthantetracarbonsäureesters reagiert mit Polymethylenhalogenen  $\text{X} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{X}$  langsam, erst über 100° schneller; sie gibt mit Methylenjodid Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester und mit Trimethylenbromid Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester, während mit Äthylenbromid der Äthantetracarbonsäureester zurückgebildet wird (KÖTZ, SPIESS, *J. pr.* [2] **64**. 394; K., STALMANN, *J. pr.* [2] **68**, 167). Die Dinatriumverbindung gibt mit  $\beta$ -Jod-propionsäureester Butan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\delta$ -pentacarbonsäureester,  $\Delta\beta,\gamma$ -Dihydromucensäureester  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , Äthylentetracarbonsäureester und Hexan- $\alpha,\gamma,\gamma,\delta,\delta,\delta$ -hexacarbonsäureester (SILBERRAD, *Soc.* **85**, 611). Bei der Einw. von *o*-Xylylenbromid  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{H}_2\text{Br})_2$  auf die Dinatriumverbindung des Äthantetracarbonsäureesters entsteht Tetrahydronaphthalintetracarbonsäureester  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  (BAEYER, W. H. PERKIN jun., *B.* **17**, 450). Einw. von *o*-Nitro-benzoylchlorid auf die Dinatriumverbindung: BISCHOFF, RACH, *B.* **17**, 2797.

$\text{Na}_2\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8$ . Darst. Man versetzt eine alkoholische Lösung von Äthantetracarbonsäureester mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat und Äther (W. H. PERKIN jun., *Soc.* **53**, 10; BAEYER, PERKIN, *B.* **17**. 449; vgl. NEF, *A.* **276**, 244).

**Tetraamid, Äthan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäure-tetraamid**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4 = (\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ . *B.* Aus Äthantetracarbonsäuretetraäthylester und Ammoniak (BISCHOFF, RACH, *B.* **17**, 2788). — Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

**$\alpha,\beta$ -Dinitroso-äthan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester**  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{N}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{C}(\text{NO}) \cdot \text{C}(\text{NO})(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Aus der 5%igen wäbr. Lösung des sauren Natriumsalzes des Oximinomalonsäureesters  $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{OH} + (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{ONa}$  durch Elektrolyse (ULPIANI, RODANO, *R. A. L.* [5] **14** II. 602; *G.* **36** II. 81). — Öl. Unlöslich in Alkalien. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

**$\alpha,\beta$ -Dinitro-äthan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester**  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{12}\text{N}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{C}(\text{NO}_2)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Bei der Elektrolyse einer etwa 8%igen wäbr. Lösung des Ammoniumsalzes des Nitromalonsäureesters (ULPIANI, GASPARINI, *G.* **32** II. 236). — Weiße Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 65–66°. Unlöslich in Wasser. — Wird durch Zink und Essigsäure zum Äthantetracarbonsäureester reduziert.

## 2. Tetracarbonsäuren $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_8$ .

1. **2,3-Dimethylsäure-pentandisäure. Propan- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäure- $\alpha$ -Carboxy-tricarbaldehydsäure**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_8 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

**Tetraäthylester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Aus 10 g Malonsäurediäthylester und 13 g Chlorbernsteinsäurediäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylatlösung (aus 1,45 g Natrium) (EMERY, *B.* **23**, 3759). Durch Erwärmen von Malonsäureester und Fumarsäureester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (AUWERS, KÖBNER, v. MEYENBURG, *B.* **24**. 2887, 2889; RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* **73**, 1007; STAUDINGER, *A.* **341**, 102). Aus Natriummalonsäureester und Maleinsäureester (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] **45**, 56). Aus Natriummalonsäureester und Äthoxybernsteinsäureester (STAUDINGER, *C.* **1903** II. 943; *A.* **341**, 100). — Öl. Kp<sub>18</sub>: 203–204° (E.); Kp<sub>16</sub>: 202–203° (M., SCH.); Kp<sub>14–15</sub>: 194° (ST.); Kp<sub>14</sub>: 200° (R., C.). D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 1,11841 (E.).

— Liefert mit alkoholischer Kalilauge Tricarballysäure (E.), einfacher beim Kochen mit mäßig verdünnter Salzsäure (St.).

**Triäthylester-mitril,  $\alpha$ -Cyan-tricarballysäure-triäthylester**  $C_{15}H_{19}O_8N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Cyanessigsäureester und Brombernsteinsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat (BARTHE, A. ch. [6] 27, 286). Aus Cyanessigsäureester und Fumarsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (MÜLLER, C. r. 114, 1204; A. ch. [7] 1, 539; RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1011). — Hellgelbes Öl.  $Kp_{760}$ : 196,8° bis 198,8° (korr.) (B.);  $Kp_{11}$ : 197–199° (R., C.).  $D_{20}^{25}$ : 1,1257 (R., C.). — Löslich in Natronlauge (B.). Gibt beim Kochen mit Salzsäure Tricarballysäure (B.).

**2. 2.4-Dimethylsäure-pentandisäure, Propan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure, Methylen-di-malonsäure**  $C_7H_{10}O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von  $\alpha,\gamma$ -Dicarboxy-glutonsäure-tetraäthylester mit Natriumamalgam (CONRAD, GUTHZEIT, A. 222, 257). Bei Einw. von Chlordimethyläther auf Natrium-Malonsäureester und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natriumäthylat, neben Bis-methoxymethyl-malonsäureester (KLEBER, A. 246, 106). Weitere Bildungsweisen siehe bei dem Tetramethylester und Tetraäthylester. — Krystalle (aus Äther). F: 168–170° (Zers.) (K.), 167° (Zers.) (C., G.). Äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Äther (K.). Zerfällt beim Erhitzen auf Schmelzpunkttemperatur in  $CO_2$  und Glutarsäure (C., G.). —  $Ca_2C_7H_8O_8 + 2H_2O$  (bei 110°). Weißer Niederschlag (K.). —  $Ba_2C_7H_8O_8 + 2H_2O$  (bei 110°). Weißer Niederschlag (K.). —  $Pb_2C_7H_8O_8 + 2H_2O$  (bei 110°). Flockig voluminöser Niederschlag (K.).

**Tetramethylester**  $C_{11}H_{14}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Malonsäuredimethylester mit Methyljodid bei Gegenwart von Natriumäthylatlösung (STOHMANN, KLEBER, J. pr. [2] 45, 476). — Prismen (aus Benzol-Ligroin). F: 48–48,5° (St., K.), 48° (GUTHZEIT, LOBECK, J. pr. [2] 77, 45). Molekulare Verbrennungswärme: 1202,2 Cal (St., K., J. pr. [2] 45, 485). — Gibt mit Chlor  $\alpha,\alpha'$ -Dichlor- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-glutarsäure-tetramethylester (G., L.), mit Brom die analoge Verbindung (G., L.). Einw. der Dinatriumverbindung auf Chloressigsäureester: GUTHZEIT, JAHN, J. pr. [2] 66, 7. Liefert mit  $\beta$ -Jodpropionsäuremethylester bei Gegenwart von Natriummethylat Heptan- $\alpha,\gamma,\gamma,\epsilon,\epsilon,\eta$ -hexacarbonsäurehexamethylester (G., ENGELMANN, J. pr. [2] 66, 124). Gibt mit Chlormalonsäuredimethylester bei Anwesenheit von Natriummethylat Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester und Äthantetracarbonsäureester (G., E., J. pr. [2] 66, 122).

**Tetraäthylester**  $C_{15}H_{20}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei zweitägiger Einw. von Chlorwasserstoff auf das mit absolutem Alkohol übergossene Bariumsalz der Methylen-di-malonsäure (KLEBER, A. 246, 109). Durch 2-stündiges Erhitzen von 64 g Malonsäureester mit einer Lösung von 9,2 g Natrium in absolutem Alkohol und 17 g Methylenchlorid im geschlossenen Gefäß auf 100° (W. H. PERKIN jun., PRENTICE, Soc. 59, 992; TUTTIN, Soc. 91, 1142). Durch Eintragen von 0,6–1 g Diäthylamin in ein gekühltes Gemisch aus 32 g Malonsäureester und 8 g Formaldehydlösung von 40%<sub>0</sub>; man läßt 12 Stunden stehen, erhitzt dann einige Stunden auf 100° und destilliert im Vakuum (KNOEVENAGEL, B. 27, 2346; GUTHZEIT, JAHN, J. pr. [2] 66, 2; G., ENGELMANN, J. pr. [2] 66, 115, 126). Durch zweitägiges Erhitzen von 30 g Malonsäureester, 5 g Polyoxymethylen und 45 g Essigsäureanhydrid auf 120–140° (W. H. PERKIN jun., B. 19, 1054). Durch Einw. von Methylen-di-piperidin oder Methylen-di-anilin auf Malonsäureester (KNOEVENAGEL, B. 31, 2585). Bei der Destillation eines Gemisches von [Methoxymethyl]-malonsäurediäthylester und Malonsäurediäthylester (SIMONSEN, Soc. 93, 1784). — Darst. Zu einer Lösung von 9,2 g Natrium in 200 ccm absolutem Alkohol setzt man 64 g Malonsäureester und 54 g Methylenjodid und erhitzt 1–2 Stunden auf dem Wasserbad (GUTHZEIT, DRESSSEL, B. 21, 2232; A. 256, 174). — Öl von bitterem Geschmack.  $Kp$ : 300–310° (Zers.);  $Kp_{100}$ : 240–241° (PERKIN, B. 19, 1054);  $Kp_{90}$ : 234–236° (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 992);  $Kp_{80}$ : 244° (TUTTIN, Soc. 91, 1142);  $Kp_{70}$ : 210° (GUTHZEIT, DRESSSEL, A. 256, 175);  $Kp_{15}$ : 208° (SIMONSEN, Soc. 93, 1784);  $Kp_{15}$ : 196–200°;  $Kp_{15}$ : 192° (G., D.).  $D_{20}^{25}$ : 1,116 (G., D.). Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 311; B. 30, 961. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Glutarsäure (GUTHZEIT, DRESSSEL, A. 256, 176). Liefert beim Bromieren  $\alpha,\gamma$ -Dibrom-propan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (GREGORY, PERKIN, Soc. 83, 782). Gibt mit Methyljodid bei Gegenwart von Natriumäthylat Pentan- $\beta,\beta,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (GUTHZEIT, DRESSSEL, A. 256, 182). Kondensiert sich mit Chlordimethyläther bei Gegenwart von Natriumäthylat zu  $\delta$ -Methoxy-butan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (PERKIN, SIMONSEN, Soc. 95, 1171). Gibt mit Bromessigsäureester bei –18° in Anwesenheit von Natriumäthylat Pentan- $\alpha,\beta,\beta,\delta,\delta,\epsilon$ -hexacarbonsäure-hexaäthylester; nebenher entsteht in noch unaufgeklärter Reaktion wahrscheinlich Propan- $\alpha,\beta,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester (GUTHZEIT, ENGELMANN, J. pr. [2] 66, 115). Die

Dinatriumverbindung liefert mit  $\alpha\gamma$ -Dibrom-propan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester (PERKIN, *Soc.* 87, 358; vgl. GREGORY, PERKIN, *Soc.* 83, 782). Methylen-di-malonsäureester kondensiert sich in Gegenwart von Zinkchlorid mit Methylal zu einem Ester, der bei der Hydrolyse cis-Cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) liefert (PERKIN, SIMONSEN, *Soc.* 95, 1171). —  $Na_2C_{15}H_{22}O_8$ . B. Aus dem Ester mit Natriumäthylat und Äther (GUTHZEIT, DRESSSEL, *A.* 256, 180; G., JAHN, *J. pr.* [2] 66, 7). Pulver.

Triäthylester-propylester  $C_{16}H_{26}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln des entsprechenden Esters der  $\alpha\gamma$ -Dicarboxy-glutaconsäure mit Zinkstaub und Eisessig (GUTHZEIT, DRESSSEL, *B.* 22, 1423). — Flüssig.  $Kp_{15}$ : 195–202°.

Tetraamid  $C_7H_{12}O_4N_4 = (H_2N \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus dem Tetraäthylester durch wäßr. oder alkoholisches Ammoniak (GUTHZEIT, JAHN, *J. pr.* [2] 66, 3). — Krystalle (aus Alkohol). F: 248–249°. In Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich.

Diäthylester-dinitril,  $\alpha,\alpha'$ -Dicyan-glutarsäure-diäthylester  $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Eine Lösung von 17,4 g Natrium in 210 g absolutem Alkohol wird mit 56,6 g Cyanessigester und 15 g Formaldehydcyanhydrin versetzt (HIGSON, THORPE, *Soc.* 89, 1458). Durch Einw. von Formaldehyd auf Cyanessigester bei Gegenwart von Diäthylamin, neben einem festen amorphen, polymeren Ester, der durch Behandlung des im Vakuum destillierten Reaktionsproduktes mit Äther abgetrennt wird (AUWERS, *A.* 285, 322 Anm.). — Öl.  $Kp_{20}$ : 195° (H., T.). — Liefert bei der Verseifung mittels konz. Salzsäure Glutarsäure (H., T.).

$\alpha,\alpha'$ -Dichlor- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-glutarsäure-tetramethylester  $C_{11}H_{14}O_4Cl_2 = (CH_3 \cdot O_2C)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einleiten von Chlor bei ca. 50° in geschmolzenen  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure-tetramethylester (GUTHZEIT, LOBECK, *J. pr.* [2] 77, 47). — Prismen (aus Methylalkohol oder Benzol). F: 128–129°. In den meisten organischen Mitteln schwer löslich.

$\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-glutarsäure-tetramethylester  $C_{11}H_{14}O_4Br_2 = (CH_3 \cdot O_2C)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 30 g  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure-tetramethylester in 150 ccm Schwefelkohlenstoff mit 36 g Brom bei ca. 35° (GUTHZEIT, LOBECK, *J. pr.* [2] 77, 45). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 125–126°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Wird durch Zinkstaub in  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure-tetramethylester zurückverwandelt. Liefert mit Natrium, Natriummethylat, Ammoniak, ferner mit Dinatrium- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-glutarsäure-tetramethylester Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetramethylester.

$\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester  $C_{15}H_{22}O_8Br_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Bromieren von  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester in Chloroformlösung (GREGORY, PERKIN, *Soc.* 83, 782). — Prismen (aus verdünntem Methylalkohol). F: 54–55°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Reagiert mit der Dinatriumverbindung des  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylesters unter Bildung von Cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester (PERKIN, *Soc.* 87, 358).

3. 3.3-Dimethylsäure-pentandisäure, Propan- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\beta$ -Carboxy-tricarballdisäure  $C_7H_8O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Tetramethylester entsteht neben Äthan- $\alpha,\beta$ -tricarbonsäuretrimethylester aus Malonsäure-dimethylester, Natriummethylat und Chloressigsäuremethylester (BISCHOFF, *B.* 29, 967). Der Tetraäthylester bildet sich bei der Einw. von Chloressigsäureäthylester auf Natrium-äthan- $\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylester (BISCHOFF, *A.* 214, 61). Auch scheint er als Nebenprodukt bei der Einw. von Natriumäthylat und Bromessigester auf  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester zu entstehen (GUTHZEIT, ENGELMANN, *J. pr.* [2] 66, 118). Man verseift den Tetraäthylester durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge und isoliert die Säure mittels ihres schwer löslichen Bariumsalzes (BISCHOFF, *A.* 214, 62). — Prismen. Schmilzt und zerfällt bei 151° in  $CO_2$  und Tricarballdisäure (B., *A.* 214, 63, 66). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (B., *A.* 214, 63). —  $K_3C_7H_8O_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (bei 100°). Warzen, unlöslich in Alkohol (B., *A.* 214, 65). —  $Ag_2C_7H_8O_8$ . Niederschlag, unlöslich in heißem Wasser (B., *A.* 214, 64). —  $Zn_2C_7H_8O_8 + 3H_2O$  (bei 100°). Sirup, der zu einer glasig-krystallinischen Masse erstarrt (B., *A.* 214, 65). —  $Pb_2C_7H_8O_8 + H_2O$  (bei 100°). Niederschlag (B., *A.* 214, 65). Verliert bei 170°  $\frac{1}{2}H_2O$ .

Tetramethylester  $C_{11}H_{14}O_8 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. S. die Säure. — Flüssig.  $Kp_{10}$ : 187° (BISCHOFF, *B.* 29, 968).

**Tetraäthylester**  $C_{16}H_{24}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Siehe die Säure. — Flüssig.  $K_p$ : 295° (Zers.);  $K_{p_{20}}$ : 200°;  $D_4^{20}$ : 1,102 (BISCHOFF, *A. 214*, 62); Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 311.

**Trimethylester-nitril,  $\beta$ -Cyan-tricarbaldehydsäure-trimethylester**  $C_{10}H_{12}O_8N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Cyanessigsäuremethylester und Chloressigsäuremethylester bei Gegenwart von Natriummethylat (BARTHE, *A. ch.* [6] **27**, 264). Aus Cyanbernsteinsäuredimethylester und Chloressigsäuremethylester bei Anwesenheit von Natriummethylat (*B.*). — Monoklin-prismatische (GOGUEL, *A. ch.* [6] **27**, 267) Krystalle (aus Methylalkohol).  $F$ : 46,5°.  $K_{p_{25}}$ : 212°.  $D^{17}$ : 1,3475.

**Triäthylester-nitril,  $\beta$ -Cyan-tricarbaldehydsäure-triäthylester**  $C_{13}H_{18}O_8N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Cyanbernsteinsäureester, Natriumäthylat und Chloressigsäureester (HALLER, BARTHE, *A. ch.* [6] **18**, 285) oder Bromessigsäureester (BONE, SPRANKLING, *Soc.* **81**, 32). Aus Cyanessigsäureester, Natriumäthylat und Chloressigsäureester, neben Cyanbernsteinsäureester (*H., BA.*). — Monoklin-prismatische (GOGUEL, *A. ch.* [6] **27**, 250) Krystalle (aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure).  $F$ : 40–41°.  $K_{p_{14}}$ : 200–215° (*H., BA.*);  $K_{p_{25}}$ : 206–212° (*Bo., S.*). Unlöslich in Alkalien (*H., BA.*).

### 3. Tetracarbonsäuren $C_8H_{10}O_8$ .

1. **2,4-Dimethylsäure-hexandisäure, Butan- $\alpha,\alpha,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\beta'$ -Dicarboxy-adipinsäure**  $C_8H_{10}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . *B.* Der Tetraäthylester entsteht bei Einw. von Itaconsäurediäthylester oder Itachlorbrenzweinsäurediäthylester auf Natrium-Malonsäureester; man verseift ihn durch Kochen mit Barytlösung (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] **45**, 59). —  $Ba_2C_8H_6O_8$  (getrocknet). Sehr schwer löslich in Wasser.

**Tetraäthylester**  $C_{16}H_{20}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Siehe die Säure. — Flüssig.  $K_{p_{17}}$ : 211–212,5° (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] **45**, 59).

**Tetraamid**  $C_8H_{14}O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Aus dem Tetraäthylester der Säure und konz. Ammoniak (MICHAEL, SCHULTHESS, *J. pr.* [2] **45**, 60). — Krystalle (aus Wasser).  $F$ : 250°.

2. **2,5-Dimethylsäure-hexandisäure, Butan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure, Äthylen-di-malonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-adipinsäure**  $C_8H_{10}O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . *B.* Der Tetraäthylester entsteht neben Cyclopropan-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylester aus Natrium-Malonsäureester und Äthylenchlorid (W. H. PERKIN jun., *Soc.* **65**, 578; *B.* **26**, 2243); man isoliert den Ester durch fraktionierte Destillation im Vakuum (*P., Soc.* **65**, 578), verseift ihn mit alkoholischer Kalilauge, fällt mit Bleizucker und zerlegt das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff (*P., Soc.* **51**, 19). Der Tetraäthylester entsteht in kleiner Menge aus Cyclopropan-dicarbonsäure-(1,1)-diäthylester mit Malonsäureester und Natriumäthylat (BONE, *P., Soc.* **67**, 112). — Allmählich krystallinisch erstarrender Sirup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Zerfällt bei 200° in  $CO_2$  und Adipinsäure (*P., Soc.* **51**, 20). —  $Ag_4C_8H_6O_8$  (*P., Soc.* **51**, 20).

**Tetraäthylester**  $C_{16}H_{20}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* *S.* die Säure. — Dickflüssig. Erstarrt nicht bei 0° (*PE., Soc.* **51**, 19).  $K_{p_{225}}$ : 275–280°;  $K_{p_{100}}$ : 248–252° (*PE., Soc.* **51**, 19);  $K_{p_{50}}$ : 240–245° (*PE., Soc.* **65**, 579). — Die Dinatriumverbindung gibt mit Brom Cyclobutan-tetracarbonsäure-(1,1,2,2)-tetraäthylester (*PE., Soc.* **51**, 21). Bei der Einw. von Methylenejodid auf die Dinatriumverbindung entsteht Cyclopentan-tetracarbonsäure-(1,1,3,3)-tetraäthylester (POSPISCHILL, *B.* **31**, 1951). —  $Na_2C_{16}H_{14}O_8$ . *B.* Durch Fällung einer ätherischen Lösung des Esters mit Natriumäthylat (*PE., Soc.* **51**, 21).

**Diäthylester-dinitril,  $\alpha,\alpha'$ -Dicyan-adipinsäure-diäthylester**  $C_{12}H_{14}O_4N_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Natrium-Cyanessigester und Äthylenbromid, neben 2-Imino-3-cyan-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester (BEST, THORPE, *Soc.* **95**, 696). Aus Natrium-Cyanessigester und 1-Cyan-cyclopropan-carbonsäure-(1)-äthylester bei 3-stündigem Erhitzen in Benzol (*B., T., Soc.* **95**, 698). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol).  $F$ : 104°.  $K_{p_{15}}$ : 208–210°. Leicht löslich in Alkohol. — Wird von alkoholischer Kalilauge zu Adipinsäure verseift. Gibt mit Natriumäthylat 2-Imino-1-cyan-cyclopentan. Kondensiert sich mit Natrium-Cyanessigester zu 2-Imino-3-cyan-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester.

**$\alpha,\delta$ -Dibrom-butan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester,  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure-tetraäthylester**  $C_{18}H_{24}O_8Br_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Butan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetracarbonsäureester und Brom in konz. Chloroformlösung in der Kälte im Sonnenlicht (WILLSTÄTTER, LESSING, *B.* **35**, 2071 Anm.; LEAN, *Soc.* **77**, 108). — Prismen (aus Alkohol).  $F$ : 83° (LEAN). Leicht löslich in Äther, Benzol, Eis-

essig (LEAN). — Durch Einw. von Barytwasser entsteht  $\alpha$ ,  $\delta$ -Dioxy-butan- $\alpha$ ,  $\delta$ ,  $\delta$ -tetracarbonsäure (LEAN). Liefert mit Methylan. n N-Methyl-pyrrolidin-tetracarbonsäure-tetrakis-methylamid (W., LESSING).

**3. 3,3-Dimethylsäure-hexandisäure, Butan- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ -tetracarbonsäure,  $\beta$ ,  $\beta$ -Dicarboxy-adipinsäure**  $C_8H_{10}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Tetraäthylester**  $C_{18}H_{26}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 246 g Äthan- $\alpha$   $\beta$ -tricarbonsäureester mit einer Lösung von 23 g Natrium in 350 cem Alkohol und 228 g  $\beta$ -Jod-propionsäureester (KAY, W. H. PERKIN jun., Soc. 89, 1643). Aus  $\alpha$ -Carboxy-glutarsäure-triäthylester, alkoholischem Natriumäthylat und Bromessigester (GUTH-ZEIT, ENGELMANN, J. pr. [2] 66, 108). — Flüssig.  $K_{P15}$ : 200–205° (G., E.);  $K_{P12}$ : 200° bis 203° (K., P.) — Liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure Butan- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ -tricarbonsäure (K., P.).

**4. 3,4-Dimethylsäure-hexandisäuren, Butan- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -tetracarbonsäuren,  $\beta$ ,  $\beta'$ -Dicarboxy-adipinsäuren**  $C_8H_{10}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Es existieren zwei stereoisomere Formen:

a) **Hochschmelzende Butan- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -tetracarbonsäure**  $C_8H_{10}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht (neben der niedrigschmelzenden Säure?) durch Hydrolyse von Butan- $\alpha$   $\beta$   $\gamma$   $\gamma$   $\delta$ -hexacarbonsäure (BISCHOFF, B. 21, 2112; AUWERS, B. 24, 313; 26, 366; AU., JACOB, B. 27, 1115). Die hochschmelzende und die niedrigschmelzende Säure werden erhalten durch Kondensation von Natriummalonester mit Aconitsäureester in Benzol und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (AUWERS, JACOB, B. 27, 1115). Beide stereoisomeren Säuren entstehen neben Cyclopentanon-(4)-dicarbonsäure-(1,2), wenn man Natriummalonester mit Aconitsäureester in alkoholischer Lösung kondensiert und das Reaktionsprodukt mit Salzsäure verseift (AUWERS, B. 26, 365; AU., JACOB, B. 27, 1115) oder wenn man Fumarsäureester mit Natrium-Äthan- $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -tricarbonsäureester kondensiert und das Reaktionsprodukt verseift (AUWERS, B. 26, 369). Die hochschmelzende Säure wird ferner erhalten beim Kochen von Butan- $\alpha$   $\alpha$   $\beta$   $\gamma$ ,  $\delta$ -pentacarbonsäureestern (erhalten durch Kondensation von Natriummalonester mit Chlortricarbaldehydsäureester) mit 15–20%iger Salzsäure (BERTRAM, B. 36, 3295). Das Monoanhydrid der hochschmelzenden Säure (Syst. No. 2622) entsteht beim Erhitzen der niedrigschmelzenden Säure, zweckmäßig mit Nitrobenzol auf 180–190°; es gibt beim Kochen mit Wasser die hochschmelzende Säure (AU., JACOB, B. 27, 1117). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 236° (AU., JACOB, B. 27, 1116). 236–237° (BERTRAM, B. 36, 3295). 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 11,8 Tle. Säure (AU., J.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Benzol und Ligroin (AU., B. 26, 372). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $4,0 \times 10^{-4}$  (WALDEN, Ph. Ch. 10, 579),  $4,14 \times 10^{-4}$  (H. WISLICIENUS, B. 27, 1122). — Liefert bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid das Dianhydrid (F: 248°) der niedrigschmelzenden Form (AUWERS, JACOB, B. 27, 1117), bei kurzem Kochen mit Essigsäureanhydrid ihr eigenes Dianhydrid (F: 168°) (AU., J.); s. über die Dianhydride Syst. No. 2797. Gibt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 135–145° das Diimid  $C_8H_8O_4N_2$  (Syst. No. 3629) (AUWERS, BREDT, B. 28, 888). —  $Ag_2C_8H_8O_8$  (BE., B. 36, 3295).

**Tetramethylester**  $C_{12}H_{18}O_8 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff in der Kälte (AUWERS, JACOB, B. 27, 1126). — Nadeln (aus Ligroin). F: 63–64°. Leicht löslich. Liefert mit alkoholischem Ammoniak kein Tetraamid (Unterschied vom Ester der niedrigschmelzenden Säure) (AUWERS, BREDT, B. 28, 887).

**Diäthylester**  $C_{12}H_{18}O_8 = (HO_2C)_2C_4H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff bei 0° (AUWERS, BREDT, B. 28, 887 Anm.), — Öl.

**Diamid**  $C_8H_{10}O_4N_2 = (HO_2C)_2C_4H_6(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus dem Diäthylester und konz. wäßr. Ammoniak (AUWERS, BREDT, B. 28, 887). — Lanzettförmige Krystalle. Schmilzt bei 169° (unter Gasentwicklung). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Gibt beim Erhitzen das Diimid  $C_8H_8O_4N_2$ .

b) **Niedrigschmelzende Butan- $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -tetracarbonsäure**  $C_8H_{10}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Siehe bei der hochschmelzenden Säure. Das Dianhydrid (Syst. No. 2797) der niedrigschmelzenden Säure entsteht bei längerem Kochen der hochschmelzenden Säure mit Essigsäureanhydrid; es gibt beim Kochen mit Wasser die niedrigschmelzende Säure (AUWERS, JACOB, B. 27, 1117). — Darst. Man löst 1 At.-Gew. Natrium in 1 Mol.-Gew. Malonsäurediäthylester (1 Vol.), verdünnt mit 5 Vol. Benzol,

fügt 1 Mol.-Gew. Aconitsäuretriäthylester hinzu, erwärmt  $\frac{1}{2}$  Stunde und destilliert das Benzol ab; man gießt nun den Rückstand in viel Wasser, fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu und kocht die ölige Schicht (1 Vol.) mit  $\frac{3}{4}$  Vol. konz. Salzsäure und  $\frac{3}{4}$  Vol. Wasser (AUWERS, JACOB, B. 27, 1119). Das beim Stehen sich ausscheidende Gemisch der beiden Butantetracarbonsäuren kocht man nach dem Trocknen längere Zeit mit Essigsäureanhydrid; das erhaltene Dianhydrid wird mit Wasser gekocht. — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 189°, unter Bildung des Monoanhydrids der hochschmelzenden Säure (AU., J., B. 27, 1121). 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 27,4 Tle. Säure (AU., J.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $4 \times 10^{-4}$  (H. WISLICIENUS, B. 27, 1122). — Liefert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid ihr Dianhydrid  $C_8H_6O_6$  (AU., J., B. 27, 1125). —  $Ag_2C_8H_4O_8$ . Amorpher Niederschlag (AU., J., B. 27, 1122).

**Tetramethylester**  $C_{18}H_{18}O_8 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (AUWERS, JACOB, B. 27, 1123). — Prismen und Tafeln (aus Wasser). F: 75–76°. Sehr leicht löslich.

**Diäthylester**  $C_{18}H_{18}O_8 = (HO_2C)_2C_4H_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff in der Kälte (AU., J., B. 27, 1123). — Nadeln (aus Wasser). F: 168°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Benzol, mäßig in Äther, unlöslich in Ligroin.

**Tetraäthylester**  $C_{18}H_{18}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoff in der Wärme (AUWERS, JACOB, B. 27, 1124). Aus dem Diäthylester mit Alkohol und Chlorwasserstoff in der Wärme (AU., J.). — Öl. Kp: gegen 300°.

**Dipropylester**  $C_{14}H_{22}O_8 = (HO_2C)_2C_4H_6(CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus der Säure, Propylalkohol und Chlorwasserstoff in der Kälte (AUWERS, JACOB, B. 27, 1124). — Mikroskopische Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 129°.

**Diamid**  $C_8H_{12}O_6N_2 = (HO_2C)_2C_4H_6(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus dem Diäthylester mit starkem Ammoniak bei 30–40° (AUWERS, BREDT, B. 28, 884). — Tafeln (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). F: 181° (Zers.). Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Wasser. Geht beim Schmelzen in Butantetracarbonsäurediimid über. — Natriumsalz. In Wasser schwer löslich.

**Tetraamid**  $C_8H_{14}O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Erhitzen der Säure mit alkoholischem Ammoniak auf 135–145°, neben Butantetracarbonsäurediimid (AUWERS, BREDT, B. 28, 883). Bei 1–2-tägigem Stehen von 1 g Butantetracarbonsäuretetramethylester mit 4–5 ccm Ammoniak bei 50–60° (A., B.). — Blättchen (aus Wasser). Bräunt sich bei 280° und verkohlt bei ca. 310°, ohne zu schmelzen. Löslich in sehr viel kochendem Wasser, sonst unlöslich.

**5. 2-Methyl-2.3-dimethylsäure-pentandisäure, Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -carboxy-tricarballysäure**  $C_8H_{10}O_8 = HO_2C \cdot CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

**Tetraäthylester**  $C_{16}H_{26}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Methylmalonsäureester und Fumarsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1009; AUWERS, KÖBNER, v. MEYENBURG, B. 24, 2890; MICHAEL, B. 33, 3761). — Öl. Kp<sub>20</sub>: 206,5–207° (korr.) (MI.); Kp<sub>12</sub>: 201°; D<sub>20</sub><sup>20</sup>: 1,1153 (R., C.). — Gibt mit Salzsäure verseift  $\alpha$ -Methyl-tricarballysäure (A., K., v. ME). Die ätherische Lösung reagiert lebhaft mit Natrium unter Auflösung des Metalls; bei der Einw. von Methyljodid auf die so entstandene Lösung wird Pentan- $\beta,\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäureester gebildet (MI., B. 33, 3763).

**6. 3-Methyl-2.3-dimethylsäure-pentandisäure,  $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -carboxy-tricarballysäure**  $C_8H_{10}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Tetraäthylester entsteht aus Citraconsäurediäthylester und Natrium-Malonsäureester in Äther (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 45, 57; M., B. 33, 3759; vgl. RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1010), desgl. aus Mesaconsäurediäthylester und Natrium-Malonsäureester in Äther; man verseift den Ester durch Kochen mit Barytwasser (M., SCH., J. pr. [2] 45, 58). — Krystallwarzen (aus Essigester). Schmilzt bei 120–130° unter Abspaltung von  $CO_2$  (M., SCH.). —  $Ba_2C_8H_6O_8 + 2H_2O$  (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag (M., SCH.).

**Tetraäthylester**  $C_{16}H_{26}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure. — Flüssigkeit von bitterem Geschmack (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 45, 57). Siedet unter partieller Zersetzung oberhalb 300° (M., SCH.). Kp<sub>17</sub>: 201° (M., SCH.); Kp<sub>11</sub>: 199–199,5° (korr.) (MICHAEL, B. 33, 3759).

**Tetraamid**  $C_4H_{14}O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot NH_2) \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Durch Einw. von Ammoniak auf den Tetraäthylester (RUHEMANN, *Soc.* 75, 246). — Prismen. Schmilzt bei 270° (unter Gasentwicklung). Schwer löslich in Alkohol.

**Triäthylester-nitril,  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-tricarballysäure-triäthylester**  $C_{14}H_{21}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natrium-Cyanessigsäure-ester und Citraconsäureester (MULLER, *C. r.* 104, 1206; *A. ch.* [7] 1, 542). —  $Kp_{15}$ : 185° bis 190°. Löslich in Alkalilauge.

7. **2-Methyl-3,3-dimethylsäure-pentandisäure, Butan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -carboxy-tricarballysäure**  $C_8H_{10}O_8 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester-nitril,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -cyan-tricarballysäure-triäthylester**  $C_{14}H_{21}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Natriumderivat des  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylesters durch Kondensation mit Bromessigsäureäthylester (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 81, 32). Aus  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäureester und Chlor-essigsäureester (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 284). Aus der Natriumverbindung des Cyanbernsteinsäure-diäthylesters und  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester (B., *S.*, *Soc.* 81, 32; vgl. B., *A. ch.* [6] 27, 283). — Öl.  $Kp_{30}$ : 219,5–221,5° (B.);  $Kp_{23}$ : 202–204°;  $D_4^{20}$ : 1,1329;  $n_D^{20}$ : 1,4461 (Bo., *S.*).

8. **2,3,3-Trimethylsäure-pentansäure-(1), Butan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-bernsteinsäure**  $C_8H_{10}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Tetraäthylester**  $C_{16}H_{26}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Äthyl-malonsäureester, Natriumäthylat und Chlormalonsäureester (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2785). — Flüssig.  $Kp_{150}$ : 200°.

**$\alpha$ -Chlor-butan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester**  $C_{14}H_{25}O_8Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in Butan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäureester (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2786). — Flüssig. Nicht destillierbar.  $D_4^{20}$ : 1,076.

9. **3-Methyl-2,4-dimethylsäure-pentandisäure,  $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\beta$ -Methyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-glutarsäure, Äthyliden-di-malonsäure**  $C_8H_{10}O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Tetraäthylester**  $C_{16}H_{26}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen von Malonsäureester mit Acetaldehyd und Essigsäureanhydrid, neben vorwiegend Äthylidenmalonsäureester (KOMNENOS, *A.* 218, 158). Aus Natrium-Malonsäureester und Äthylidenmalonsäureester in Äther (KÖTZ, STALMANN, *J. pr.* [2] 68, 157) oder bei anhaltendem Kochen von Äthylidenmalonsäureester mit Malonsäureester (KOMNENOS, *A.* 218, 160). — **Darst.** Durch Kondensation von 2 Mol.-Gew. Malonester mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 2587). — Dickflüssig, fast geruchlos. Unter gewöhnlichem Druck nicht destillierbar (Kom.).  $Kp_{30}$ : 209–212° (Kom.);  $Kp_{17}$ : 208–210° (KN.);  $Kp_{14}$ : 194–197° (KÖTZ, St.). — Gibt bei der Verseifung mit wäbr.-alkoholischer Kalilauge eine Säure, die bei der Destillation  $\beta$ -Methyl-glutarsäure liefert (Kom., *A.* 218, 165). Bei der Einw. von Brom auf die Dinatriumverbindung entsteht 3-Methyl-cyclopropan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetraäthylester (KÖTZ, St.).

10. **2,3-Dimethyl-2,3-dimethylsäure-butandisäure, Butan- $\beta,\beta,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-bernsteinsäure**  $C_8H_{10}O_8 = (HO_2C)_2C(CH_3) \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

**Tetraäthylester**  $C_{16}H_{26}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C(CH_3) \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Erhitzen der Dinatriumverbindung des Äthan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylesters mit Methyljodid auf 180° (BISCHOFF, RACH, *A.* 234, 63, 70). Durch Behandeln von Natrium-Methylmalonsäurediäthylester mit Jod (B., R., *A.* 234, 74). Durch Behandeln von Natrium-Methylmalonsäureester mit Chlor-methyl-malonsäureester (B., R., *A.* 234, 73). — Flüssig.  $Kp$ : 310–315°;  $Kp_{170}$ : 245–254°.  $D_4^{20}$ : 1,114. — Gibt bei der Verseifung eine Säure, die bei längerem Erhitzen auf 170° in symm. Dimethyl-bernsteinsäureanhydrid übergeht (B., R., *A.* 234, 64).

#### 4. Tetracarbonsäuren $C_4H_{12}O_8$ .

1. **2,6-Dimethylsäure-heptandisäure, Pentan- $\alpha,\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-pimelinsäure**  $C_8H_{14}O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Tetraäthylester entsteht bei der Einw. von Trimethylenbromid auf Natrium-Malonsäurediäthylester (PERKIN, *Soc.* 51, 241; PE., PRENTICE, *Soc.* 59, 823; BLAISE, KOEHLER,

Bl. [4] 5, 686); man kocht 9 Tle. des Tetraäthylesters 2 Stunden lang mit einer methylalkoholischen Lösung von 10 Tln. KOH, verjagt allen Methylalkohol, übersättigt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt 20 mal mit alkoholfreiem Äther aus (PE., PR., Soc. 59, 824). — Krystallinisch. Beginnt bei 125–130° sich zu zersetzen (PE., PR.). Äußerst löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin (PE., PR.). — Zerfällt in der Hitze in  $CO_2$  und Pimelinsäure (PE., PR.; BL., K.).

**Tetraäthylester**  $C_{17}H_{28}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure. — Bleibt bei 0° dickflüssig (PERKIN, Soc. 51, 242). Siedet fast unzersetzt an der Luft (PE.).  $Kp_{100}$ : 259–262°;  $Kp_{30}$ : 230–235° (PE., PRENTICE, Soc. 59, 823). — Die Dinatriumverbindung gibt mit Brom Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (PE., Soc. 51, 245). —  $Na_2C_{17}H_{28}O_8$ . B. Durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Tetraäthylesters mit Natriumäthylat (PE.). Amorpher Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser.

**$\alpha,\epsilon$ -Dibrom-pentan- $\alpha,\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester**  $C_{17}H_{26}O_8Br_2 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Eintropfen von 32 g Brom in die Lösung von 36 g Pentan- $\alpha,\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäureester in 100 g Chloroform (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 827). — Krystallinisch. F: 38–40° (PE., PR.).  $Kp_{12}$ : 251–253° (WILLSTÄTTER, LESSING, B. 35, 2072). Mäßig löslich in Ligroin (PE., PR.).

2. **3.3-Dimethylsäure-heptandisäure, Pentan- $\alpha,\beta,\beta,\epsilon$ -tetracarbonsäure,  $\beta,\beta'$ -Dicarboxy-pimelinsäure**  $C_9H_{12}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Tetraäthylester**  $C_{17}H_{28}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Butan- $\alpha,\alpha,\delta$ -tricarbonsäure-triäthylester, Natriumäthylat und Bromessigsäureäthylester auf dem Wasserbade (DOBSON, FERNS, PERKIN, Soc. 95, 2011). — Farbloses Öl.  $Kp_{10}$ : 210–212°. — Gibt bei der Hydrolyse eine Säure, welche durch Erhitzen unter Abspaltung von  $CO_2$  in Pentan- $\alpha,\beta,\epsilon$ -tricarbonsäure übergeht.

3. **3.5-Dimethylsäure-heptandisäure, Pentan- $\alpha,\beta,\delta,\epsilon$ -tetracarbonsäure,  $\beta,\beta'$ -Dicarboxy-pimelinsäure, Methylen-di-bernsteinsäure**  $C_9H_{12}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Pentan- $\alpha,\beta,\beta,\delta,\delta,\epsilon$ -hexacarbonsäureester durch Kochen mit 15%iger Salzsäure (GUTHZEIT, ENGELMANN, J. pr. [2] 66, 114). — Krystalle (aus Wasser). F: 214–216° (Zers.). In Äther fast unlöslich, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. —  $Ag_4C_9H_8O_8$ . Weißer Niederschlag.

4. **4.4-Dimethylsäure-heptandisäure, Pentan- $\alpha,\gamma,\gamma,\epsilon$ -tetracarbonsäure,  $\gamma,\gamma$ -Dicarboxy-pimelinsäure**  $C_9H_{12}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Tetraäthylester entsteht aus Malonsäureester und  $\beta$ -Jod-propionsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat (HEINKE, PERKIN, Soc. 69, 1509); ferner aus Malonsäureester und  $\beta$ -Brom-propionsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat, neben  $\alpha$ -Carboxy-glutarsäureester (EMERY, B. 24, 283). — Wird aus der wäßr. Lösung durch Chlorwasserstoff als ein Krystallpulver gefällt (H., P.). Schmilzt gegen 185–187° (unter  $CO_2$ -Verlust) (H., P.). Gibt beim Erhitzen  $\gamma$ -Carboxy-pimelinsäure (H., P.), desgl. beim Kochen mit starker Salzsäure (E.).

**Tetraäthylester**  $C_{17}H_{28}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe die Säure. — Flüssig.  $Kp_{30}$ : 230–235° (HEINKE, PERKIN, Soc. 69, 1509);  $Kp_{13}$ : 215°;  $D_4^{20}$ : 1,1084 (EMERY, B. 24, 283).

**Triäthylester-nitril,  $\gamma$ -Cyan-pentan- $\alpha,\gamma,\epsilon$ -tricarbonsäure-triäthylester**  $C_{11}H_{20}O_8N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Natriumverbindung des Cyanessigsäureäthylesters und  $\beta$ -Jod-propionsäureäthylester (PERKIN, Soc. 65, 422). — Farbloses Öl.  $Kp_{30}$ : 228°. — Liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure  $\gamma$ -Carboxy-pimelinsäure.

5. **2-Methyl-2.5-dimethylsäure-hexandisäure, Pentan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure**  $C_9H_{12}O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Der Tetraäthylester entsteht aus Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester mit Methylmalonsäureester und Natriumäthylat (BONE, PERKIN, Soc. 67, 114). — Bei der Destillation der Säure im Vakuum entsteht  $\alpha$ -Methyl-adipinsäure.

**Tetraäthylester**  $C_{17}H_{28}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure. — Flüssig.  $Kp_{30}$ : 240° (BONE, PERKIN, Soc. 67, 114).

6. **2-Methyl-3.3-dimethylsäure-hexandisäure, Pentan- $\alpha,\gamma,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta,\beta$ -dicarboxy-adipinsäure**  $C_9H_{12}O_8 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester-nitril,  $\gamma$ -Cyan-pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure-triäthylester** C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>O<sub>8</sub>N = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O<sub>2</sub>C·CH(CH<sub>2</sub>)·C(CN)(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylesters in Alkohol und  $\beta$ -Jod-propionsäure-äthylester (HAWORTH, PERKIN, Soc. 93, 581). — Farbloses Öl. Kp<sub>15</sub>: 212°. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure.

**7. 2.4.4-Trimethylsäure-hexansäure-(1), Pentan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-glutarsäure** C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.

**Tetraäthylester** C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub> = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus 35 g  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha,\gamma$ -dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester mit 900 g Eisessig und 80 g Zinkstaub (GUTHZEIT, DRESSSEL, B. 23, 3184). — Öl. Kp<sub>10-11</sub>: 195—197°. Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 311.

**8. 3.3.4-Trimethylsäure-hexansäure-(1), Pentan- $\alpha,\beta,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -carboxy-tricarballysäure** C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CO<sub>2</sub>H)·C(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H.

**Triäthylester-nitril,  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -cyan-tricarballysäure-triäthylester** C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>N = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·C(CN)(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus der Natriumverbindung des  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylesters und Bromessigsäureäthylester (JOWETT, Soc. 76, 1348). — Flüssig. Kp<sub>21</sub>: 208°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0972.

**9. 3.3.4-Trimethylsäure-hexansäure-(6), Pentan- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -carboxy-tricarballysäure** C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>·CH(CO<sub>2</sub>H)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H.

**Tetraäthylester** C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub> = CH<sub>3</sub>·CH<sub>2</sub>·C(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>·CH(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus Äthylmalonsäureester und Fumarsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1009; MICHAEL, B. 33, 3743); Reinigung durch Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Kalilauge (M.). — Öl. Kp<sub>13,5</sub>: 197° (korr.) (M.); Kp<sub>11</sub>: 203—204°; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,1042 (R., C.). — Gibt bei der Verseifung mit Salzsäure unter CO<sub>2</sub>-Entwicklung ein Gemisch stereoisomerer  $\alpha$ -Äthyl-tricarballysäuren (M.). Die Natriumverbindung liefert mit Methyljodid Hexan- $\beta,\gamma,\delta,\delta$ -tetracarbonsäureester (M.). — NaC<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>. B. Aus dem Ester mit Natrium in Äther (M., B. 33, 3746). Gelbes Pulver. In Äther löslich.

**10. 3-Äthyl-2.4-dimethylsäure-pentandisäure,  $\beta$ -Äthyl-propan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure, Propyliden-di-malonsäure** C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> = (HO<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>CH·CH(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>).

**Tetraäthylester** C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub> = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>CH·CH(CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>). B. Aus Natriummalonester und Propylidenmalonester in Äther (KÖRTZ, J. pr. [2] 75, 478). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp<sub>12</sub>: 195—205°.

**11. 2.3-Dimethyl-2.3-dimethylsäure-pentandisäure,  $\beta$ -Methyl-butan- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -carboxy-tricarballysäure** C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> = HO<sub>2</sub>C·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.

**Tetraäthylester** C<sub>17</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O<sub>2</sub>C·CH<sub>2</sub>·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Natrium- $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäureester und Methyljodid bei 100° (MICHAEL, B. 33, 3763). — Flüssig. Kp<sub>13</sub>: 202—203°. — Wird von Natrium schwierig angegriffen. Bei langem Kochen mit Salzsäure entstehen  $\alpha,\beta$ -Dimethyl-tricarballysäuren.

**12. 2.2-Dimethyl-3.3-dimethylsäure-pentandisäure,  $\gamma$ -Methyl-butan- $\alpha,\beta,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -carboxy-tricarballysäure** C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> = HO<sub>2</sub>C·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>H.

**Triäthylester-nitril,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -cyan-tricarballysäure-triäthylester** C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>N = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O<sub>2</sub>C·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C(CN)(CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus Natrium- $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester und Bromessigsäureäthylester (BONE, SPANKLING, Soc. 81, 33). Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Natrium-Cyanbernsteinsäureester mit  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester (BARTHE, C. r. 125, 183; HALLE, BLANC, C. r. 181, 20; Bo., Sp., Soc. 81, 33). — Öl. Wird bei -30° nicht fest (BA.). Kp<sub>25</sub>: 233—235° (BA.); Kp<sub>21</sub>: 205—206° (H., BL.); Kp<sub>17</sub>: 202—204°; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,1353; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,4503 (Bo., Sp.). — Bildet bei 30-stündigem Kochen mit der dreifachen Gewichtsmenge 10%iger Salzsäure  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-tricarballysäure und  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-tricarballysäureimid (H., BL.).

13. *2,4-Dimethyl-2,3-dimethylsäure-pentandisäure, Pentan- $\beta,\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure*  $C_9H_{18}O_8 = CH_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

Tetraäthylester  $C_{17}H_{30}O_8 = CH_3 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man behandelt Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäuretetraäthylester in Äther mit Natrium und erhitzt das Produkt mit Methyljodid auf  $100^\circ$  (MICHAEL, B. 33, 3763). — Flüssig.  $Kp_{13}$ :  $198-199^\circ$  (korr.). — Reagiert in Äther langsam mit Natrium.

14. *2,4-Dimethyl-2,4-dimethylsäure-pentandisäure, Pentan- $\beta,\beta,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-glutarsäure*  $C_9H_{18}O_8 = (HO_2C)_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Der Tetraäthylester entsteht beim Versetzen einer Lösung von 2,3 g Natrium in 46 g absolutem Alkohol mit 16,6 g  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäuretetraäthylester und dann mit 16 g Methyljodid (DRESSSEL, A. 256, 182). Der Tetraäthylester entsteht aus [Methoxymethyl]-malonsäurediäthylester und Methyljodid bei Gegenwart von Natriumäthylatlösung; man verseift den Ester mit alkoholischer Kalilauge (SIMONSEN, Soc. 93, 1785). — Krystallmasse. F:  $164^\circ$  (Zers.) (D.). Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Äther (D.). Zerfällt beim Schmelzen in  $CO_2$  und ein Gemisch der beiden stereoisomeren  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl-glutarsäuren (D.; vgl. BISCHOFF, B. 23, 1465). Dieselbe Zersetzung findet allmählich statt beim Kochen mit Wasser (D.).

Tetraäthylester  $C_{17}H_{30}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . Siehe die Säure. — Öl.  $Kp_{13}$ :  $191^\circ$  (DRESSSEL, A. 256, 183);  $Kp_{20}$ :  $215^\circ$  (SIMONSEN, Soc. 93, 1785). Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 311.

$\beta$ -Chlor- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester  $C_{17}H_{29}O_8Cl = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C(CH_3) \cdot CHCl \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Natrium-Methylmalonsäure-diäthylester und Chloroform, neben dem Ester  $CHCl_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (KÖTZ, ZÖRNIG, J. pr. [2] 74, 443). — Gelbes Öl.  $Kp_{12}$ :  $171-173^\circ$ .

15. *3,3-Dimethyl-2,4-dimethylsäure-pentandisäure,  $\beta,\beta$ -Dimethyl-propion- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure, Isopropyliden-di-malonsäure*  $C_9H_{12}O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Tetraäthylester  $C_{17}H_{28}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Aceton und Malonsäureester bei Einw. von Essigsäureanhydrid und Chlorzink in geringer Menge, neben viel Isopropylidenmalonsäureester (LAWRENCE, P. Ch. S. No. 205). — Darst. Aus Isopropyliden-malonsäureester und Natrium-Malonsäureester in Äther bei  $60-70^\circ$  unter einem Überdruck von 45–55 cm Quecksilber (L.; KÖTZ, J. pr. [2] 75, 498). —  $Kp_{14}$ :  $218^\circ$  (L.);  $Kp_{12}$ :  $190-195^\circ$  (K.). — Liefert bei der Verseifung  $\beta,\beta$ -Dimethyl-glutarsäure (K.). Die Dinatriumverbindung gibt mit Brom symm. Äthantetracarbonsäureester (K.).

Diäthylester-dinitril, Isopropyliden-bis-cyanessigsäure-diäthylester  $C_{13}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kondensation von Aceton und Cyanessigester mittels etwas Diäthylamins, neben Isopropyliden-cyanessigsäureester (KOMPPA, B. 33, 3533). — Viereckige Tafeln (aus Alkohol + Ligroin). F:  $53-54^\circ$ . Sehr leicht löslich in siedendem Benzol, Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser und kaltem Ligroin. — Wird von 50%iger Schwefelsäure zu  $\beta,\beta$ -Dimethyl-glutarsäure verseift.

16. *2,4-Dimethyl-3,3-dimethylsäure-pentandisäure, Pentan- $\beta,\gamma,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -carboxy-tricarballysäure*  $C_9H_{12}O_8 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

Triäthylester-nitril,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\beta$ -cyan-tricarballysäure-triäthylester  $C_{15}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch allmähliches Eintragen von 362 g  $\alpha$ -Brom-propionsäureester in die mit 113 g Cyanessigsäureester versetzte Lösung von 46 g Natrium in 500 g absolutem Alkohol und nachfolgendes 5-stündiges Kochen (ZILINSKY, TSCHERNOSWITOW, B. 29, 333). Aus  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-propionsäureester (BARTHE, A. ch. [6] 27, 280; BONE, SPRANKLING, Soc. 81, 32). — Dickflüssiges Öl.  $Kp_{20}$ :  $214-215^\circ$  (Z., T.),  $208-210^\circ$  (Bo., S.);  $Kp_{15}$ :  $204-210^\circ$  (BA.);  $Kp_{17}$ :  $195-197^\circ$  (Z., T.). D: 1,1215;  $n_D$ : 1,4484 (Bo., S.). — Gibt beim Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure die 3 stereoisomeren Dimethyltricarballysäurer (Z., T.).

## 5. Tetracarbonsäuren $C_{10}H_{14}O_8$ .

1. *4,5-Dimethylsäure-octandisäure, Hexan- $\alpha,\gamma,\delta,\zeta$ -tetracarbonsäure,  $\gamma,\gamma'$ -Dicarboxy-korksäure*  $C_{10}H_{14}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Hexan- $\alpha,\gamma,\gamma,\delta,\delta,\zeta$ -hexacarbonsäure-hexaäthylester durch Verseifen mit alk-

holischer Kalilauge und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (SILBERRAD, *Soc.* 85, 614). Beim Kochen der aus Citrazinsäure durch Einw. von salpetriger Säure entstehenden Verbindung  $C_{10}H_8O_6N_2$  (s. bei Citrazinsäure, Syst. No. 3349) mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas weißem Phosphor (SELL, EASTERFIELD, *Soc.* 65, 830; SELL, JACKSON, *Soc.* 75, 515). — Prismen (aus Aceton + Benzol) (SI.). Schmilzt bei 215° (unter Zers.) (SI.), bei 215–218° (unter Anhydridbildung) (SELL, E.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (SELL, E.). —  $Ag_2C_{10}H_{10}O_6$ . Amorpher Niederschlag (SELL, E.).

Dimethylester  $C_{12}H_{18}O_8 = (HO_2C)_2C_6H_6(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus der Säure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (SELL, JACKSON, *Soc.* 75, 515). — F: 133°.

2. 2-Methyl-2.6-dimethylsäure-heptandisäure, Hexan- $\alpha,\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -dicarboxy-pimelinsäure  $C_{10}H_{14}O_8 = (HO_2C)_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Triäthylester-nitril,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -carboxy- $\alpha$ -cyan-pimelinsäure-triäthylester  $C_{18}H_{28}O_8N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei 1½-stündigem Erwärmen von 95 g Malonsäureester mit 141 g  $\delta$ -Brom- $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -cyan- $n$ -valeriansäureester bei Gegenwart von Natriumäthylatlösung (aus 22 g Natrium und 240 g Alkohol) auf 100° (ZELINSKY, GENEROSOW, *B.* 29, 730). —  $Kp_{15}$ : oberhalb 170°. — Beim Verseifen mit Schwefelsäure entsteht  $\alpha$ -Methyl-pimelinsäure.

3. 2.2-Dimethyl-3.3-dimethylsäure-hexandisäure,  $\delta$ -Methyl-pentan- $\alpha,\gamma,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta,\beta$ -dicarboxy-adipinsäure  $C_{10}H_{14}O_8 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Monoäthylester-mononitril,  $\delta$ -Methyl- $\gamma$ -cyan-pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure-monoäthylester  $C_8H_{11}O_6N = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Triäthylester der  $\delta$ -Methyl- $\gamma$ -cyan-pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure mit alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur (PERKIN, THORPE, *Soc.* 85, 137). — Farbloses Öl. — Geht beim Erhitzen auf 150° in den Ester  $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  über. —  $K_2C_{12}H_{18}O_6N$ . Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

Triäthylester-nitril,  $\delta$ -Methyl- $\gamma$ -cyan-pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure-triäthylester  $C_{18}H_{28}O_8N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester, Natriumäthylat und  $\beta$ -Jod-propionsäureester in Alkohol (PERKIN, THORPE, *Soc.* 85, 134). Aus  $\alpha$ -Cyan-glutarsäure-diäthylester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brom-isobuttersäureester in Alkohol (P. T., *Soc.* 85, 136). — Öl.  $Kp_{20}$ : 210°. — Wird durch Kochen mit Schwefelsäure in  $\delta$ -Methyl-pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure, durch Behandlung mit alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur in den Ester  $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  verwandelt.

4. 2.2-Dimethyl-3.5-dimethylsäure-hexandisäure,  $\delta$ -Methyl-pentan- $\alpha,\alpha,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\beta,\alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure  $C_{10}H_{14}O_8 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Triäthylester-nitril,  $\delta$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure-triäthylester  $C_{18}H_{28}O_8N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kondensation von  $\alpha,\alpha$ -Dimethyl- $\alpha'$ -bromomethyl-bernsteinsäurediäthylester mit Natrium-Cyaneessigsäureäthylester (BONE, SPRANKLING, *Soc.* 81, 57). — Flüssig.  $Kp_{40}$ : 230–240°;  $Kp_{30}$ : 210–215°.

5. 2-Methyl-2.4.4-trimethylsäure-hexansäure-(1), Hexan- $\beta,\beta,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure  $C_{10}H_{14}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2(CO_2H)_2$ .

Tetraäthylester  $C_{18}H_{28}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Man reduziert  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha,\gamma$ -dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester, dargestellt aus Natrium- $\gamma$ -Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester und Äthyljodid, und behandelt das Produkt mit Methyljodid bei Gegenwart von Natriumäthylat (BISCHOFF, *B.* 24, 1055). —  $Kp_{76}$ : 293–295°.

6. 2.5-Dimethyl-2.5-dimethylsäure-hexandisäure, Hexan- $\beta,\beta,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure  $C_{10}H_{14}O_8 = (HO_2C)_2C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2(CO_2H)_2$ . B. Der Tetraäthylester entsteht bei 55-stündigem Kochen von Natrium-Methylmalonsäureester mit Äthylenbromid, gelöst in Toluol (KUTTING, *B.* 27, 1578; MANNING, *A.* 294, 103); ferner aus 2.5-Dimethylsäure-hexandisäure-tetraäthylester, Natriumäthylat und Methyljodid (LEAN, *Soc.* 65, 1004). Man verseift den Ester durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge (K.). — Nadelchen (aus Wasser). Schmilzt, rasch er-

hitzt, gegen 200°; langsam erhitzt, bald oberhalb 170° (K.). Unlöslich in Benzol und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Wasser (L.). — Liefert beim Erhitzen auf 180° die beiden stereoisomeren  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-adipinsäuren (L.; K.). —  $Ag_4C_{10}H_{10}O_8$ . Niederschlag (L.).

**Tetraäthylester**  $C_{18}H_{30}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C) \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure. — Krystalle (aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroin). F: 53,5° (KITZING, B. 27, 1579), 54° (MARBURG, A. 294, 104). Kp<sub>5</sub>: 195–200° (M.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (M.).

**Diäthylester-dinitril,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-adipinsäure-diäthylester**  $C_{14}H_{20}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natrium- $\alpha$ -Cyan-propionsäureäthylester und Äthylbromid (ZELINSKY, B. 24, 3998). — Öl. Kp: 300–310°.

7. **2-Methyl-3.3.4-trimethylsäure-hexansäure-(6),  $\delta$ -Methyl-pentan- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure**  $C_{10}H_{14}O_8 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Tetraäthylester**  $C_{18}H_{30}O_8 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Isopropylmalonsäureester und Fumarsäureester in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1010). — Kp<sub>12</sub>: 204–205°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0964.

8. **2-Methyl-3.3.4-trimethylsäure-hexansäure-(1), Hexan- $\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure**  $C_{10}H_{14}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**Tetraäthylester**  $C_{18}H_{30}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen einer Lösung von 314 g  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -carboxy-bernsteinsäure-triäthylester mit 288 g  $\alpha$ -Brom-propionsäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat (aus 26,5 g Natrium und absolutem Alkohol) (BISCHOFF, KÜHLBERG, B. 23, 668). — Kp: ca. 300°.

9. **2-Methyl-3.4.4-trimethylsäure-hexansäure-(1), Hexan- $\beta,\gamma,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure**  $C_{10}H_{14}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**Tetraäthylester**  $C_{18}H_{30}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Natriumverbindung des Pentan- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäureesters durch Methyljodid bei 100° (MICHAEL, B. 33, 3745). — Öl. Kp<sub>12</sub>: 201–202°. — Wird durch siedende Salzsäure zu einem Gemisch stereoisomerer  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -äthyl-tricarballylsäuren (F: 138° bis 146°) verseift.

10. **3.3-Dimethyl-4.4-dimethylsäure-hexandisäure,  $\gamma,\gamma$ -Dimethyl-butan- $\alpha,\beta,\delta$ -tetracarbonsäure,  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\beta'$ - $\beta'$ -dicarboxy-adipinsäure**  $C_{10}H_{14}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester-nitril,  $\gamma,\gamma$ -Dimethyl- $\beta$ -cyan-butan- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäure-triäthylester**  $C_{14}H_{20}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Die Natriumverbindung des  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäureesters (aus 25 g Cyanessigester, 5  $\mu$  Natrium und 28 g  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäureester) wird mit 40 g Bromessigester erhitzt und das Produkt bei 25 mm fraktioniert (PERKIN, THORPE, Soc. 75, 900). — Dickes farbloses Öl. Kp<sub>25</sub>: 223–227°. — Liefert beim Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\beta'$ -carboxy-adipinsäure.

11. **3-Methyl-3.4.4-trimethylsäure-hexansäure-(1),  $\beta$ -Methyl-pentan- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure**  $C_{10}H_{14}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Tetraäthylester**  $C_{18}H_{30}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natrium- $\beta$ -Methyl-propan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäureester durch Äthyljodid bei 100° (MICHAEL, B. 33, 3760). — Öl. Kp<sub>10</sub>: 199–200°. — Gibt mit siedender Salzsäure eine ölige Säure. — Durch Einw. von Natriumäthylat in Alkohol entsteht ein Ester, der bei der Verseifung u. a. 1-Methyl-2-äthyl-cyclobutanon-(3)-carbonsäure-(1) liefert.

12. **3.3.4.4-Tetramethylsäure-hexan, Hexan- $\gamma,\gamma,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-bernsteinsäure**  $C_{10}H_{14}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3$ .

**Tetraäthylester**  $C_{18}H_{30}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_3 \cdot CH_3$ . B. Bei 40-stündigem Kochen von 110 g Äthylmalonsäurediäthylester mit Natriumäthylat (13,4 g Natrium enthaltend) und 130 g Chlor-äthyl-malonsäurediäthylester (BISCHOFF, B. 21, 2085). — Öl. Kp<sub>11,5–4</sub>: 198–200°. D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,043. Liefert bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure symm. Diäthylbernsteinsäure.

13. **3-Methoxythyl-2,4-dimethylsäure-pentandisäure,  $\beta$ -Isopropyl-propan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure, Isobutyliden-di-malonsäure**  $C_{10}H_{14}O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Tetraäthylester**  $C_{18}H_{30}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Malonester und 1 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd bei Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin (KNOEVENAGEL, B. 31, 2589). — Flüssig.  $Kp_{12}$ : 198°.

## 6. Tetracarbonsäuren $C_{11}H_{16}O_8$ .

1. **2,8-Dimethylsäure-nonandisäure, Heptan- $\alpha,\alpha,\eta,\eta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-azelainsäure**  $C_{11}H_{16}O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Tetraäthylester**  $C_{18}H_{32}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 1,5-Dibrom-pentan und Natrium-Malonsäureester (HAWORTH, PERKIN, Soc. 65, 104). — Dickes Öl.  $Kp_{50}$ : 270–275°. — Die durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Säure zerfällt bei 200° in  $CO_2$  und Azelainsäure.

2. **3,7-Dimethylsäure-nonandisäure, Heptan- $\alpha,\beta,\zeta,\eta$ -tetracarbonsäure,  $\beta,\beta'$ -Dicarboxy-azelainsäure**  $C_{11}H_{16}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifen des  $\beta,\zeta$ -Dicyan-heptan- $\alpha,\beta,\zeta,\eta$ -tetracarbonsäure-esters mit verdünnter Salzsäure (BARTHE, Bl. [3] 21, 176). — F: 159–160°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Essigsäure. —  $Ba_2C_{11}H_{12}O_8$ . Löslich in Wasser.

3. **2,6,6-Trimethylsäure-octansäure-(1), Heptan- $\alpha,\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäure**  $C_{11}H_{16}O_8 = (HO_2C)_2C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Tetraäthylester**  $C_{18}H_{32}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Man kondensiert 1,3-Dibrom-propan oder 3-Chlor-1-brom-propan in Gegenwart von Natriumäthylat mit Äthylmalonsäureester und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natriumäthylat und Malonsäureester (CROSSLEY, PERKIN, Soc. 65, 989). — Öl.  $Kp_{75}$ : 275°. — Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht  $\alpha$ -Äthyl-pimelinsäure.

4. **2,2-Dimethyl-5,5-dimethylsäure-heptandisäure,  $\epsilon$ -Methyl-hexan- $\alpha,\beta,\beta,\epsilon$ -tetracarbonsäure**  $C_{11}H_{16}O_8 = HO_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester-nitril,  $\epsilon$ -Methyl- $\beta$ -cyan-hexan- $\alpha,\beta,\epsilon$ -tricarbonsäure-triäthylester**  $C_{17}H_{27}O_8N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kondensation von 4-Brom-2,2-dimethyl-butansäure-(1)-äthylester mit Cyan-bernsteinsäure-diäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat (BLANC, Bl. [3] 33, 896). —  $Kp_{20}$ : 235–240°. — Liefert bei der Verseifung  $\epsilon$ -Methyl-hexan- $\alpha,\beta,\epsilon$ -tricarbonsäure.

5. **2,6-Dimethyl-2,6-dimethylsäure-heptandisäure, Heptan- $\beta,\beta,\zeta,\zeta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-pimelinsäure**  $C_{11}H_{16}O_8 = (HO_2C)_2C(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3)_2(CO_2H)_2$ . B. Der Tetraäthylester entsteht beim Eintragen von 36 g Pentan- $\alpha,\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester in die Lösung von 4,6 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol und Hinzufügen von 35 g Methyljodid (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 829); ferner aus Trimethylenbromid und Natrium-Methylmalonsäureester (BISCHOFF, B. 28, 2828). Man verseift den Ester durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (PE., PR.). — F: 210–211° (Zers.) (NOYES, Am. 20, 793). Schwer löslich in Wasser (N.), schwer in Äther, Chloroform und Benzol, sehr leicht in Alkohol (PE., PR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,7 \times 10^{-8}$  (WALKER, Soc. 61, 704). — Zerfällt bei höherer Temperatur in  $CO_2$  und  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-pimelinsäure (PE., PR.).

**Tetraäthylester**  $C_{18}H_{32}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C(CH_3)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure. — Dickflüssiges Öl.  $Kp_{30}$ : 238–240° (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 829);  $Kp_{20}$ : 220–230° (BISCHOFF, B. 28, 2828).

**Diäthylester-dinitril,  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-pimelinsäure-diäthylester**  $C_{18}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)_2(CN) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CH_3)_2(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natrium- $\alpha$ -Cyan-propionsäureäthylester und Trimethylenbromid (ZELINSKY, B. 24, 4004). — Öl.  $Kp_{40}$ : 220–240°.

6. **3,3,5,5-Tetramethylsäure-heptan, Heptan- $\gamma,\gamma,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-glutarsäure**  $C_{11}H_{16}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Der Tetraäthylester entsteht bei kurzem Erhitzen von  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester mit alkoholischem Natriumäthylat und Äthyljodid; man verseift den Ester durch längeres Kochen mit absolut-alkoholischer Kalilauge (DRESSER, A. 256, 185). — Strahlig-kristallinische Masse (aus Äther). Leicht löslich in Äther. Zerfällt gegen 163° in  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-glutarsäure und  $CO_2$ .

**Tetraäthylester**  $C_{19}H_{32}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .  
*B.* Siehe die Säure (DRESSEL, *A.* 256, 185). — Säulen oder Tafeln (aus Äther). *F*: 61°. *Kp*<sub>12</sub>: 195°. Äußerst leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**7.  $\beta$ -Isobutyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-glutarsäure, Isoamyliden-di-malonsäure**  
 $C_{11}H_{18}O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Tetraäthylester**  $C_{19}H_{32}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Isoamylidenmalonsäureester und Malonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (RUHMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 73, 1012). Aus 2 Mol.-Gew. Malonester und 1 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (KNOEVENAGEL, *B.* 31, 2590). — Flüssig. *Kp*<sub>15</sub>: 204° (K.); *Kp*<sub>12</sub>: 208–209° (R., C.). *D*<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,0645 (R., C.).

**Dinitril,  $\beta$ -Isobutyl- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-glutarsäure**  $C_{11}H_{14}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(CN) \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Isovaleraldehyd und 2 Mol.-Gew. Cyanessigsäure bei Gegenwart von etwas Piperidin 15 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß (KNOEVENAGEL, *D. R. P.* 156560; *C.* 1905 I, 56). — *F*: 162°.

**8. 2.4.4-Trimethyl-3.3-dimethylsäure-hexandisäure,  $\beta,\beta$ -Dimethyl-pentan- $\alpha,\gamma,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure**  $C_{11}H_{18}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Man stellt aus Natrium-Cyanessigester und  $\beta,\beta$ -Dimethyl-acrylsäureäthylester die Natriumverbindung des  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-glutarsäureesters her, setzt sie mit  $\alpha$ -Brompropionsäureester um und verseift das erhaltene Estergemisch zuerst mit methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte, dann das ausgeschiedene Salz durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, THORPE, *Soc.* 89, 792). — Prismen (aus konz. Salzsäure). *F*: 186° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf 200°  $CO_2$  und  $\beta,\beta$ -Dimethyl-pentan- $\alpha,\gamma,\delta$ -tricarbonsäure.

## 7. Tetracarbonsäuren $C_{12}H_{18}O_8$ .

**1. 2.9-Dimethylsäure-decandisäure, Octan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-sebacinsäure**  $C_{12}H_{18}O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Tetraäthylester**  $C_{20}H_{34}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Bei kurzem Kochen einer Lösung von 3,9 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol mit 26 g Malonsäureester und 20 g 1.6-Dibrom-hexan (HAWORTH, PERKIN, *Soc.* 65, 599). — Flüssig. *Kp*<sub>60</sub>: 277–280°. — Die bei der Verseifung erhaltene Säure zerfällt bei 200° in  $CO_2$  und Sebacinsäure.

**2. 3-Methyl-2.8-dimethylsäure-nonandisäure,  $\beta$ -Methyl-heptan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure**  $C_{12}H_{18}O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Tetraäthylester**  $C_{20}H_{34}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Bei der Einw. von 1.5-Dibrom-hexan auf Natrium-Malonsäureester, neben 2-Methyl-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester; man fraktioniert das Produkt im Vakuum (FREER, PERKIN, *Soc.* 53, 215). — Dickflüssig. *Kp*<sub>60</sub>: 273–276°. — Die durch Verseifung erhaltene Säure zerfällt beim Erhitzen in  $CO_2$  und  $\beta$ -Methyl-azelainsäure.

**3. 3.3.6.6-Tetramethylsäure-octan, Octan- $\gamma,\gamma,\zeta,\zeta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure**  $C_{12}H_{18}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Der Tetraäthylester entsteht aus 2.5-Dimethylsäure-hexandisäure-tetraäthylester, Natriumäthylat und Äthyljodid; man verseift den Ester durch die theoretische Menge Barytwasser (LEAN, *Soc.* 65, 1007). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 207° bis 209°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Zerfällt in der Hitze in  $CO_2$  und zwei stereoisomere  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-adipinsäuren. —  $Ag_4C_{12}H_{14}O_8$ . —  $Ca_2C_{12}H_{14}O_8 + 5(?)H_2O$ . KrySTALLINISCHER NIEDERSCHLAG.

**Tetraäthylester**  $C_{20}H_{34}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Siehe die Säure. — Nadeln (aus Äther). *F*: 93–94° (LEAN, *Soc.* 65, 1007). Leicht löslich in Benzol.

**4. 2.3.6-Trimethyl-2.6-dimethylsäure-heptandisäure,  $\gamma$ -Methyl-heptan- $\beta,\beta,\zeta,\zeta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\beta,\alpha'$ -Trimethyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-pimelinsäure**  
 $C_{12}H_{18}O_8 = (HO_2C)_2C(CH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

**Diäthylester-dinitril,  $\alpha,\beta,\alpha'$ -Trimethyl- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-pimelinsäure-diäthylester**  
 $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen der kalten Lösung von 11,2 g Natrium in 450 g absolutem Alkohol

in das Gemisch aus 63 g  $\alpha$ -Cyan-propionsäureester und 54 g 1,3-Dibrom-butan (ZELINSKY, REFORMATSKI, B. 28, 2944); man erwärmt kurze Zeit auf 100°. — Öl.  $K_{p_{20}}$ : 232–233°. — Liefert beim Verseifen mit  $H_2SO_4$   $\alpha,\beta,\alpha'$ -Trimethyl-pimelinsäure.

### 8. Tetracarbonsäuren $C_{13}H_{20}O_8$ .

1.  $\beta$ -Hexyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-glutarsäure, *Önanthyliden-di-malonsäure*  $C_{13}H_{20}O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot CH([CH_2]_5 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Tetraäthylester  $C_{21}H_{36}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH([CH_2]_5 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Malonester und 1 Mol.-Gew. Önanthol bei Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin (KNOEVENAGEL, B. 31, 2590). — Flüssig.  $K_{p_{16}}$ : 195°.

Dinitril,  $\beta$ -Hexyl- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-glutarsäure  $C_{13}H_{18}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH(CN) \cdot CH([CH_2]_5 \cdot CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt Önanthol mit Cyansigsäure und wenig Piperidin 20 Stunden auf dem Wasserbade und versetzt das Reaktionsprodukt mit Äther (KNOEVENAGEL, D. R. P. 156560; C. 1905 I, 56). — F: 142°.

2. 3.3.7.7-Tetramethylsäure-nonan, *Nonan- $\gamma,\gamma,\eta,\eta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-pimelinsäure*  $C_{13}H_{20}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Der Tetraäthylester entsteht aus 36 g Pentan- $\alpha,\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäureester und 40 g Äthyljodid bei Gegenwart von Natriumäthylat (aus 4,6 g Natrium und 55 g absolutem Alkohol) (W. H. PERKIN jun., PRENTICE, Soc. 59, 833). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (PE., PR.). Zerfällt bei 192–195° in  $CO_2$  und  $\alpha,\alpha'$ -Diäthyl-pimelinsäure (PE., PR.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,1 \times 10^{-3}$  (WALKER, Soc. 61, 704). —  $Ag_4C_{13}H_{16}O_8$ . Niederschlag (PE., PR.).

Tetraäthylester  $C_{21}H_{36}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Siehe die Säure. — Flüssig.  $K_{p_{20}}$ : 247° (PE., PR., Soc. 59, 833).

3. 4.4.6.6-Tetramethylsäure-nonan, *Nonan- $\delta,\delta,\zeta,\zeta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Dipropyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-glutarsäure*  $C_{13}H_{20}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Der Tetraäthylester entsteht beim Erwärmen von  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester mit alkoholischem Natriumäthylat und Propyljodid (DRESSSEL, A. 256, 189). — Krystallmasse. Schmilzt bei 167° unter Zerfall in  $\alpha,\alpha'$ -Dipropyl-glutarsäure und  $CO_2$ .

Tetraäthylester  $C_{21}H_{36}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Siehe die Säure. — Krystalle. F: 42°.  $K_{p_{15}}$ : 207–208°. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (DRESSSEL, A. 256, 189).

$\beta$ -Chlor- $\alpha,\alpha'$ -dipropyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester  $C_{21}H_{35}O_8Cl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CHCl \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Natriumpropylmalonester und Chloroform auf 130° unter Druck, neben Dichlormethylpropylmalonsäurediäthylester (KÖTZ, ZÖRNIG, J. pr. [2] 74, 446). — Gelbes Öl.  $K_{p_{12}}$ : 210° bis 213°.

4. 2.6-Dimethyl-3.4.4.5-tetramethylsäure-heptan,  $\beta,\zeta$ -Dimethyl-heptan- $\gamma,\delta,\delta,\epsilon$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\alpha'$ -Diisopropyl- $\beta$ -carboxy-tricarballysäure  $C_{13}H_{20}O_8 = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ .

Triäthylester-nitril,  $\alpha,\alpha'$ -Diisopropyl- $\beta$ -cyan-tricarballysäure-triäthylester  $C_{19}H_{31}O_6N = (CH_3)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Natrium- $\alpha$ -Isopropyl- $\alpha'$ -cyan-bernsteinsäure-diäthylester und  $\alpha$ -Brom-isovaleriansäure-äthylester durch 10–12-stündiges Erhitzen auf 100° unter Druck (BONE, SPRANKLING, Soc. 81, 33). — Zähes Öl.  $K_{p_{16}}$ : 208–212°.  $D_4^{20}$ : 1,075.  $n_D^{20}$ : 1,4595. — Läßt sich nur schwer hydrolysieren.

### 9. Tetracarbonsäuren $C_{15}H_{24}O_8$ .

1. 4.4.8.8-Tetramethylsäure-undecan, *Undecan- $\delta,\delta,\theta,\theta$ -tetracarbonsäure*  $C_{15}H_{24}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Tetraäthylester  $C_{23}H_{40}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Pentan- $\alpha,\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäureester, Natriumäthylat und Propyljodid (W. H. PERKIN jun., PRENTICE, Soc. 59, 836). — F: 52–54°.  $K_{p_{20}}$ : 253–256°. Leicht löslich in Alkohol.

2. 2.8-Dimethyl-3.3.7.7-tetramethylsäure-nonan,  $\beta,\theta$ -Dimethyl-nonan- $\gamma,\gamma,\eta,\eta$ -tetracarbonsäure  $C_{15}H_{24}O_8 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ .

**Tetraäthylester**  $C_{23}H_{40}O_8 = (CH_3)_2CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Pentan- $\alpha, \alpha, \epsilon, \epsilon$ -tetracarbonsäureester, Natriumäthylat und Isopropyljodid (W. H. PERKIN jun., PRENTICE, *Soc.* 59, 839). — Bleibt bei 0° flüssig.  $Kp_{30}$ : 250—252°.

## 10. Tetracarbonsäuren $C_{17}H_{28}O_8$ .

1. **3.11-Dimethyl-6.8-dimethylsäure-tridecandisäure,  $\beta, \alpha$ -Dimethyl-undecan- $\alpha, \epsilon, \eta, \lambda$ -tetracarbonsäure**  $C_{17}H_{28}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Tetraäthylester**  $C_{25}H_{44}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester, Methylenjodid und Natriumäthylat bei 185° (KÖTZ, KAYSER, *A.* 348, 106). — Öl.  $Kp_{16}$ : 253°.

2. **2.10-Dimethyl-4.4.8.8-tetramethylsäure-undecan,  $\beta, \alpha$ -Dimethyl-undecan- $\delta, \delta, \theta, \theta$ -tetracarbonsäure**  $C_{17}H_{28}O_8 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2)$ .

**Tetraäthylester**  $C_{25}H_{44}O_8 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Isobutylmalonsäureester, Natriumäthylat und 1.3-Dibrompropan (W. H. PERKIN jun., PRENTICE, *Soc.* 59, 841). —  $Kp_{30}$ : 257—263°.

11. **3.13-Dimethyl-6.10-dimethylsäure-pentadecandisäure,  $\beta, \mu$ -Dimethyl-tridecan- $\alpha, \epsilon, \iota, \nu$ -tetracarbonsäure**  $C_{19}H_{32}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Tetraäthylester**  $C_{27}H_{48}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Ester  $H_2C = CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2$  (Syst. No. 1354)  $CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO$   $OC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$  durch Natriumalkoholat (KÖTZ, KAYSER, *A.* 348, 109). — Gelbliches Öl.  $Kp_{14}$ : 287—294°.

12. **17.17.20.20-Tetramethylsäure-hexatriacontan,  $\alpha, \alpha'$ -Dicetyl- $\alpha, \alpha'$ -dicarboxy-adipinsäure**  $C_{40}H_{74}O_8 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$ . *B.* Der Tetraäthylester entsteht aus  $\alpha, \alpha'$ -Dicarboxy-adipinsäure-tetraäthylester durch Cetyljodid und Natriumäthylat; man verseift den Ester durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge (LEAN, *Soc.* 65, 1014). — Amorph. Seifenartig. F: 80—90°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin. 100 g Methylalkohol lösen bei 19° 1,9 g und bei 23° 4,2 g. — Zerfällt in der Hitze in  $CO_2$  und zwei stereoisomere  $\alpha, \alpha'$ -Dicetyl-adipinsäuren. —  $Ag_2C_{40}H_{72}O_6$ . Niederschlag. —  $CaC_{40}H_{72}O_6$ . Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther.

**Tetraäthylester**  $C_{48}H_{90}O_8 = CH_3 \cdot [CH_2]_{15} \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot [CH_2]_{15} \cdot CH_3$ . *B.* Siehe die Säure. — Täfelchen (aus Ligroin). F: 69,5°. Leicht löslich in Äther und Benzol (LEAN, *Soc.* 65, 1014).

## 2. Tetracarbonsäuren $C_n H_{2n-8} O_8$ .

1. **Dimethylsäure-butendisäure, Äthylentetracarbonsäure, Dicarbin-tetracarbonsäure**  $C_6H_4O_8 = (HO_2C)_2C : C(CO_2H)_2$ . *B.* Der Tetraäthylester entsteht bei folgenden Reaktionen: bei der Einwirkung von Brom (KÖTZ, STALMANN, *J. pr.* [2] 68, 163) oder von Jod (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *A.* 239, 130) auf Dinatrium-Äthan- $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester; aus Dinatrium-Äthan- $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester bei der Einw. von o-Nitro-benzoylchlorid in Äther (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2798) oder von  $\beta$ -Jod-propionsäureäthylester (SILBERRAD, *Soc.* 65, 613); aus Dibrommalonsäurediäthylester, gelöst in Benzol, beim Erwärmen mit Natrium (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 3004); beim Zutropfen einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat zu einer solchen von Dibrommalonester (CURTISS, *Am.* 19, 699); bei der Einw. von Natriumäthylat auf Chlormalonsäurediäthylester in Alkohol (CONRAD, GUTZEIT, *A.* 214, 76); bei der Einw. von Natrium auf Chlormalonester in Äther (Co., GU., *B.* 16, 2631); beim Erwärmen von Brommalonester mit Kaliumacetat und absolutem Alkohol (neben viel Acetyltartronsäurediäthyl-

ester) (Co., Br., B. 24, 2997); bei 20-stündigem Kochen von Brommalonester mit trockenem Kaliumcarbonat in Benzol (BLANK, SAMSON, B. 32, 860); beim Erwärmen von Brommalonester mit Natriumurethan in Äther (DIELS, HEINTZEL, B. 38, 303); aus Chlormalonester bei der Einw. von Natriumformanilid oder Natriumacetanilid in Benzol (PAAL, OTTEN, B. 23, 2591); aus Natriummalonester und Jod in alkoholischer Lösung, neben wenig Äthan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäureester (BL., RACH, B. 17, 2781); beim Kochen der alkoholischen Lösung von Natriummalonester mit Tetraiodäthen (Br., B. 28, 2832) oder mit Methyl- $\alpha$ -brommalonester (RUHEMANN, B. 26, 2357); aus Natriummalonester durch Einw. von Bis- $\alpha$ -äthylsulfon]-dijodmethan (Br., SCHROTTNER, B. 30, 488); beim Erhitzen von Natrium-Äthan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylester mit Brommalonester (Br., B. 29, 1744); bei der Destillation des 1-Methyl-cyclopropan-(2.2.3.3)-tetracarbonsäure-tetraäthylesters (Syst. No. 1022) im Vakuum (KÖTZ, STALMANN, J. pr. [2] 68, 159).

**Darst.** Man trägt die berechnete Menge Natrium in ein Gemisch aus 19,4 g Chlormalonsäurediäthylester und 250 ccm absolutem Äther ein, destilliert nach 20 Stunden den Äther ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und krystallisiert den abgeschiedenen Tetraäthylester aus Alkohol um (CONRAD, GUTHEIT, B. 16, 2631); man versetzt diesen mit einer konz. wäsr. Lösung von 6 Mol.-Gew. Kali und erhält nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit Alkohol das saure Kaliumsalz  $K_2C_6H_8O_8$ , das man aus heißem Wasser umkrystallisiert (Co., Gu., A. 214, 77); das fein gepulverte Salz wird in Benzol suspendiert und mit Chlorwasserstoff zersetzt (Br., SIEMASZKO, B. 29, 1291).

Prismen mit  $1\frac{1}{2} H_2O$  (aus Wasser). Krystallisiert aus absolutem Äther in wasserfreien, kleinen Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und in heißem Äther, schwerer in Chloroform, Benzol, Ligroin (Br., Sl.). — Zersetzt sich bei 163–164°; zerfällt bei langsamem Erhitzen in Fumarsäure und Kohlendioxyd; bei raschem Erhitzen wird Dimethylmaleinsäureanhydrid (Syst. No. 2476) gebildet (Br., Sl.). —  $K_2C_6H_8O_8$ . Prismen (aus Wasser) (Co., Gu., A. 214, 78). —  $K_2C_6O_8 + 2H_2O$ . Sechseckige Tafeln (Br., Sl.). —  $Ag_2C_6O_8$ . Explodiert beim Erhitzen (Co., Gu.). —  $Ca_2C_6O_8 + 7H_2O$ . Krystallinisch (Co., Gu.). —  $Zn_2C_6O_8 + 4\frac{1}{2}H_2O$  (Br., Sl.).

**Tetramethylester**  $C_{10}H_{12}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)_2C:C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von 26 g Äthan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäure-tetramethylester (S. 858) mit 16 g Brom auf 190° (BISCHOFF, B. 29, 1283). Aus Dinatrium-Äthan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäure-tetramethylester und Jod in Methylalkohol (Br.). Entsteht in kleiner Menge aus Dinatrium-Malonsäuredimethylester in Methylalkohol und Jod in Äther (Br.). Aus Dinatrium-Äthan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäure-tetramethylester und Brommalonsäuredimethylester (Br., B. 29, 1746). Bei der Einw. von Benzylpiperidin auf Brommalonsäuredimethylester (WEDEKIND, B. 34, 2078). — Monoklin-prismatische (FOCK, B. 34, 2079; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 479) Nadeln (aus Methylalkohol). F: 121° (Br., B. 29, 1283).

**Tetraäthylester**  $C_{14}H_{20}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe bei der Säure. — Triklin-pinakoidale (FOCK, B. 34, 2079; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 480) Prismen (aus Äther). F: 58° (CONRAD, GUTHEIT, A. 214, 77). Siedet unter partieller Zersetzung bei 325–328° (C., G.; A. 214, 77);  $Kp_{15}$ : 227–233° (SILBERRAD, Soc. 85, 613). Sehr leicht löslich in Äther und in kochendem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (C., G., A. 214, 77). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1628,2 Cal.; bei konstantem Druck: 1628,8 Cal. (STOEHMANN, KLEBER, Ph. Ch. 10, 421). — Wird durch Alkalien leicht verseift, schwer durch Salzsäure (C., G., B. 16, 2631). Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol und rauchender Salzsäure auf 150–190° in Fumarsäure, Äthylchlorid und Kohlendioxyd (C., G., B. 16, 2631). Geht beim Behandeln in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure in Äthan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäureester über (C., G., B. 16, 2632). Verhalten gegen Brom: DEMUTH, V. MEYER, B. 21, 270. Mit Natriummalonester entsteht Propan- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -hexacarbonsäureester (KÖTZ, STALMANN, J. pr. [2] 68, 164). Liefert mit Phenylhydrazin das Tetraphenylhydrazid der Äthan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäure (BISCHOFF, B. 29, 1290).

**Triäthylester-nitril**,  $\alpha$ -Cyan-äthylen- $\alpha,\beta,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylester  $C_{13}H_{15}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN):C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch 15-tägige Einw. von 12 g Cyanessigsäurediäthylester auf 17 g Mesoxalsäurediäthylester in Gegenwart von 15 Tropfen Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur (SCHMITT, C. r. 140, 1401; vgl. A. ch. [8] 12, 413). — Krystalle. F: 25–26°.  $Kp_{15}$ : 173–174°.

## 2. Tetracarbonsäuren $C_4H_4O_8$ .

1. **2.3-Dimethylsäure-penten-(2)-disäure,  $\alpha$ -Propylen- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\gamma$ -Carboxy-aconsäure**  $C_7H_8O_8 = (HO_2C)_2C:C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Tetraäthylester**  $C_{15}H_{22}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Bromierungsprodukt des Propan- $\alpha, \alpha, \beta, \gamma$ -tetracarbonsäureesters (S. 859) durch Destillation (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 73, 1008). —  $Kp_{12}$ : 198–199°.

**Triäthylester-nitril**,  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -propylen- $\alpha, \beta, \gamma$ -tricarbonsäure-triäthylester,  $\gamma$ -Cyan-aconitsäure-triäthylester  $C_{13}H_{17}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN):C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 30 g Oxallessigester, 20 g Cyanessigester und 5 Tropfen Piperidin (SCHMITT, *C. r.* 143, 912; *A. ch.* [8] 12, 424). — Nadeln (aus Benzol). *F*: 75°. — Reagiert neutral. Verliert unter Einfluß von Säuren oder Alkalien Kohlensäure.

**2. 2.3-Dimethylsäure-penten-(3)-disäure,  $\beta$ -Propylen- $\alpha, \alpha, \beta, \gamma$ -tetracarbonsäure,  $\alpha$ -Carboxy-aconitsäure**  $C_7H_8O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester-nitril**,  $\gamma$ -Cyan- $\alpha$ -propylen- $\alpha, \beta, \gamma$ -tricarbonsäure-triäthylester,  $\alpha$ -Cyan-aconitsäure-triäthylester  $C_{13}H_{17}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5)$ . *B.* Beim Erwärmen der Verbindung 
$$HN: C \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \text{O} \diagup \\ \diagup \text{O} \diagdown \end{array} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$
 (Syst. No. 2622) mit Alkalien (ERRERA, PERCIABOSCO, *B.* 34, 3706). Beim Erwärmen von Oxallessigsäure-diäthylester mit Natrium-Cyanessigester in alkoholischer Lösung (ROGERSON, THORPE, *Soc.* 89, 638). — Dickes Öl.  $Kp_{25}$ : 215° (*R.*, *Th.*). Leicht löslich in Alkaliläugen, schwer in Alkalicarbonatlösung (*E.*, *P.*). — Gibt mit konz. Schwefelsäure 2.6-Dioxy-pyridindicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (Syst. No. 3364), beim Kochen mit Alkalien Citrazinsäure (Syst. No. 3349), beim Kochen mit Salzsäure Aconitsäure (*R.*, *Th.*).

**3. 2.4-Dimethylsäure-penten-(2)-disäure,  $\alpha$ -Propylen- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tetracarbonsäure,  $\alpha, \gamma$ -Dicarboxy-glutaconsäure**  $C_7H_8O_8 = (HO_2C)_2C:CH \cdot CH(CO_2H)_2$ .

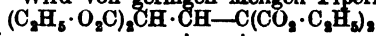
**Tetramethylester**  $C_{11}H_{14}O_8 = (CH_3 \cdot O_2C)_2C:CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Malonsäuredimethylester und Chloroform in Gegenwart von methylalkoholischem Natriummethylat; man zerlegt das Salz mit verdünnter Schwefelsäure (GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] 80, 439). — Dickflüssiges Öl. — Gibt mit Ferrichlorid intensive Blaufärbung. Liefert beim Erhitzen bis auf 220° bei 20 mm Druck Methoxycumalindicarbonsäuredimethylester 
$$CH_3 \cdot O_2C \cdot C:CH \cdot C \cdot CO_2 \cdot CH_3$$
 (Syst. No. 2626). Polymerisiert sich durch Piperidin in absolut-ätherischer Lösung zu dem Ester

$(CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2$  (Syst. No. 1050). —  $NaC_{11}H_{13}O_8$ . Gelbes Pulver.  $F$ : 247–248°. Leicht löslich in Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol. 100 g Aceton lösen bei Zimmertemperatur 1,375 g. —  $Cu(C_{11}H_{13}O_8)_2$ . Grün gelbe Prismen (aus Methylalkohol).  $F$ : 245–246°. Unlöslich in heißem Benzol, löslich in Chloroform und Methylalkohol. —  $Hg(C_{11}H_{13}O_8)_2$ . Prismen.  $F$ : 154–156°. —  $ClHgC_{11}H_{13}O_8$ . Prismen (aus Benzol).  $F$ : 178–180°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol. —  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot HgC_{11}H_{13}O_8$ . Prismen (aus Benzol oder Amylalkohol).  $F$ : 147–148°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol.

**Tetraäthylester**  $C_{15}H_{22}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C:CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Die Natriumverbindung entsteht neben Isobutanhexacarbonsäureester (s. S. 884), wenn man 32 g Malonsäurediäthylester mit einer Lösung von 9,2 g Natrium in 200 ccm absolutem Alkohol und mit 12 g Chloroform erwärmt (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2842; *A.* 222, 250; vgl. COUTELLE, *J. pr.* [2] 73, 49); sie wird durch Salzsäure (1 Vol. rauchender Salzsäure, 1 Vol. Wasser) bei Gegenwart von Äther zerlegt (GUTHZEIT, DRESSSEL, *B.* 22, 1414). Die Natriumverbindung entsteht ferner: aus Tetrachlorkohlenstoff und Dinatriummalonester, neben symm. Äthantetracarbonsäureester (ZELINSKY, DOROSCHESKY, *B.* 27, 3374; BISCHOFF, *B.* 26, 2829; vgl. DIMROTH, *B.* 35, 2883; DIMROTH, FEUCHTER, *B.* 36, 2239 Anm. 5); aus Malonsäureester, alkoholischem Natriumäthylat und Trichloressigsäureester (RUHEMANN, *B.* 29, 1017); aus Natriummalonsäureester und Äthoxymethylenmalonsäureester  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  in Alkohol 
$$(C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$$
 (CLAISEN, HAASE, *A.* 297, 88); aus der Verbindung 
$$(C_2H_5 \cdot O_2C)_2C \cdot CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$$
 (Syst. No. 1050) bei der Einw. von Natriumäthylat (GUTHZEIT, WEISS, SCHAEFER, *J. pr.* [2] 80, 418; vgl. *Gu.*, *B.* 34, 676). Äthoxycumalindicarbonsäurediäthylester  $C_{13}H_{18}O_7$  (Syst. No. 2626) verwandelt sich beim Stehen mit Alkohol in Dicarboxyglutaconsäuretetraäthylester (GUTHZEIT, DRESSSEL, *B.* 22, 1421).

Flüssigkeit von stark bitterem Geschmack. Siedet unter Zersetzung bei 270–280° (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 253). Siedet auch im Vakuum nicht unzersetzt (GUTHZEIT,

DRESSEL, B. 22, 1415).  $D^{25}_D$ : 1,131 (Co., Gu.). Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, Ph. Ch. 23, 311; B. 30, 962. — Wird von geringen Mengen Piperidin in Benzol oder Äther polymerisiert zu der Verbindung



(Syst. No. 1050) (GUTHZEIT, B. 31, 2757; 34, 675; GU., WEISS, SCHAEFER, J. pr. [2] 80, 412). Zerfällt bei längerem Kochen in Alkohol und Äthoxyomalindicarbonsäureester  $C_{12}H_{16}O_8$  (Syst. No. 2626) (Gu., DRESSEL, B. 22, 1415). Gibt ein Monobromprodukt, das beim Erhitzen mit der Natriumverbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters in Xylol die Verbindung  $C_{30}H_{42}O_{16}$  (s. u.) liefert; dieselbe Verbindung entsteht aus der Natriumverbindung des Dicarboxylglutaconsäureesters durch Jod oder durch Kochen des Kupfersalzes in Benzollösung mit feinverteiltem Schwefel (Gu., B. 40, 4043). Bei der Reduktion des Esters mit Natriumamalgam und Salzsäure entsteht  $\alpha, \alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure  $C_7H_8O_8$  (Co., Gu., A. 222, 257). Bei 10–15-stündigem Kochen mit Barytwasser oder wäbr. Kalilauge entstehen Malonsäure, Glutaconsäure, Ameisensäure und  $\beta$ -Oxy-glutarsäure (Syst. No. 242) (Gu., BOLAM, J. pr. [2] 54, 359, 860, 362, 370). Bei längerer Einw. kalter Kalilauge bilden sich Glutaconsäure und Oxyglutarsäure, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Malonsäure und Glutaconsäure (Gu., Bo.). Beim Kochen mit Schwefelsäure entstehen Glutaconsäure, Oxyglutarsäure (?) und Butyrolactoncarbonsäure (?) (Gu., Bo.). Wird beim Verseifen mit kochender Salzsäure in Glutaconsäure,  $\beta$ -Oxy-glutarsäure,  $\alpha$ -Oxy-glutarsäure und Butyrolactoncarbonsäure (Gu., Bo., J. pr. [2] 54, 372) übergeführt; bei mehrstündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° entstehen Glutaconsäure und Chlorglutaconsäure (Gu., J. pr. [2] 54, 362 Anm.). Konz. wäbr. Ammoniak erzeugt Malonamid,  $\beta$ -Amino-äthylens- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäureester (Syst. No. 292) und wenig 2,6-Dioxy-pyridindicarbonsäure-(3,5)-diamid  $H_2N \cdot CO \cdot C \cdot CH \cdot C \cdot CO \cdot NH_2$  (Syst. No. 3364) (RUHEMANN, MORRELL, Soc. 59, 745);



bei mehrmonatigem Stehen entsteht etwas  $\beta$ -Amino-äthylens- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäure-äthylester-amid (Ru., Mo., Soc. 61, 791). Durch Einw. von Hydrazin auf Dicarboxylglutaconsäureester entsteht

Malonsäuredihydrazid und Pyrazolon-(3)-carbonsäure-(4)-äthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH$  (Syst. No. 3696) (RUHEMANN, B. 27, 1659), durch Einw. von Hydroxylamin Isoxazolonsäureester (Syst. No. 4330)  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot NH$  (RUHEMANN, B. 30, 1085; vgl. B. 30, 2031).

Reagiert in Form seiner Natriumverbindung mit Alkylhaloiden (Methyljodid, Benzylchlorid) bei 150° unter Bildung von Alkylderivaten (Co., Gu., A. 222, 258). Beim Kochen von Dicarboxylglutaconsäureester mit Äthyljodid und Zink entsteht Diäthylmalonsäurediäthylester (Gu., W., SCH., J. pr. [2] 80, 422). Beim Erhitzen mit Formamid auf 100° entsteht 2,6-Dioxy-pyridindicarbonsäure-(3,5)-diäthylester (Ru., SEDZWICK, B. 28, 824). Dicarboxylglutaconsäureester wirkt auf Amidine unter Bildung von C-Alkyl-pyrimidoncarbonsäureestern (Syst. No. 3696) ein:

$R \cdot C \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} + CH \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \end{smallmatrix} = R \cdot C \begin{smallmatrix} N \cdot CO \\ NH \cdot CH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + CH_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + C_2H_5O$  (RUHEMANN, B. 30, 821; Ru., HEMMY, B. 30, 1488, 2027). Vereint sich mit äquivalenten Mengen Guanidin, Diäthylamin, Piperidin zu salzartigen Verbindungen (RUHEMANN, ORTON, Soc. 65, 1008; Ru., HEMMY, B. 30, 2024, 2025). Wird durch Einw. von aliphatischen oder fett-aromatischen Aminen im Überschuß in Malonester und Alkylamino-äthylendicarbonsäureester  $Alk \cdot NH \cdot CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  gespalten (RUHEMANN, SEDZWICK, B. 28, 823; Ru., HEMMY, B. 30, 2022). Vereint sich mit Anilin in eisgekühlter ätherischer Lösung zu  $\beta$ -Anilino- $\alpha, \alpha'$ -dicarboxy-glutarsäurediäthylester (GUTHZEIT, B. 30, 1757); beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin auf 145–150° entsteht  $\beta$ -Anilinoäthylens- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäure-äthylester-anilid neben Malonanilid (GUTHZEIT, BAND, A. 285, 129, 134); bei gelindem Erwärmen mit dem gleichen Volum Anilin entsteht  $\beta$ -Anilino-äthylens- $\alpha, \alpha'$ -dicarbonsäure-diäthylester neben Malonester (Gu., BAND, A. 285, 144; RUHEMANN, MORRELL, B. 27, 2744). Phenylhydrazin liefert 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696) neben Malonester, Benzol, Ammoniak und Stickstoff (Ru., Mo., Soc. 61, 793).

Die alkoholische Lösung des Dicarboxylglutaconsäureesters wird durch Eisenchlorid kornblumenblau gefärbt (Gu., Dr., B. 22, 1415).

$NaC_{12}H_{16}O_{16}$ . Hellgelbe Prismen. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Schmilzt oberhalb 260°. Die wäbr. Lösung wird durch Metallsalze gefällt;  $AgNO_3$  wird beim Erwärmen reduziert. Mit  $FeCl_3$  entsteht eine violette Färbung (CONRAD, GUTHZEIT, A. 222, 252). —  $Cu(C_{12}H_{16}O_{16})_2$ . Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 177° (CLAISEN, HAASE, A. 297, 88), 175–176° (WISLIGENUS, B. 31, 140). Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  tief violett gefärbt (W.). —  $HO \cdot CuC_{12}H_{16}O_{16}$ . Blaugrüne Prismen (aus Methylalkohol). F: 193–195° (Wi., B. 31, 140). Die alkoholische Lösung gibt mit  $FeCl_3$  eine

violette Färbung, die bald mißfarben wird. —  $Ca(C_{15}H_{31}O_8)_2$ . Krystallin. Sehr schwer löslich in Wasser (Co., Gu., A. 222, 252). —  $Hg(C_{15}H_{31}O_8)_2$ . Gelbgrünes Öl. Unlöslich in Wasser (Gu., WEISS, SCHAEFER, J. pr. [2] 80, 445). — Doppelverbindung mit Mercuriacetat,  $Hg_2C_{31}H_{32}O_{17}$ . Prismen (Gu., W., Sch.).

Verbindung  $C_{30}H_{42}O_{18}$ . B. Durch Erhitzen des Monobromderivates des Dicarboxyglutaconsäureesters mit der Natriumverbindung des Dicarboxyglutaconsäureesters in Xylol oder aus der Natriumverbindung des Dicarboxyglutaconsäureesters durch Jod in Toluollösung oder durch Kochen einer Benzollösung des Kupfersalzes des Dicarboxyglutaconsäureesters mit fein verteiltem Schwefel (GUTHZEIT, B. 40, 4043). — Krystalle. F: 86°.

Triäthylpropylester  $C_{16}H_{24}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei 24-stündiger Einw. von Äthoxycumalindicarbonsäurediäthylester  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \cdot CH : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 2626) auf Propylalkohol (GUTHZEIT, DRESSSEL, B.

$C_3H_7 \cdot O \cdot \ddot{C} \cdot O \cdot \ddot{C} O$  22, 1422). — Flüssig. — Zerfällt beim Sieden in Propylalkohol und Äthoxycumalindicarbonsäurediäthylester. Die Lösung in Eisessig wird von Zinkstaub beim Erwärmen in den  $\alpha, \alpha'$ -Dicarbäthoxy-glutarsäureester übergeführt.

Triäthylbutylester  $C_{17}H_{26}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O_2C \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Einw. von Äthoxycumalindicarbonsäurediäthylester auf Butylalkohol (GUTHZEIT, DRESSSEL, B. 22, 1424). — Flüssig. Verhält sich ähnlich dem Tetraäthylester.

Triäthylester-nitril,  $\gamma$ -Carboxy- $\alpha$ -cyan-glutaconsäure-triäthylester  $C_{13}H_{17}O_8N = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C : CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natrium-Cyanessigester und Äthoxymethylenmalonsäureester (Syst. No. 292) (ERRERA, B. 31, 1243). — Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, sehr wenig in Wasser. — Liefert mit Natronlauge 2,6-Dioxy-pyridindicarbonsäure-(3,5)-diäthylester (Syst. No. 3364).

Diäthylester-dinitril,  $\alpha, \gamma$ -Dicyan-glutaconsäure-diäthylester  $C_{11}H_{12}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN) : CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Die Natriumverbindung entsteht: durch Erwärmen von 9,2 g Natrium, 150 g Alkohol, 22,6 g Cyanessigester und 12,6 g Chloroform (ERRERA, G. 27 II, 393; B. 31, 1241; RUHEMANN, BROWNING, Soc. 73, 282); durch Einw. von Tetrachlorkohlenstoff auf das Dinatriumsalz des Cyanessigesters (DIMROTH, B. 35, 2882); beim Kochen von Natrium- $\alpha, \gamma$ -Dicyan-aconitsäuretriäthylester mit Wasser (ERRERA, PERCIAVOSO, B. 34, 3705, 3710). —  $\alpha, \gamma$ -Dicyan-glutaconsäureester krystallisiert aus Aceton in gelben Tafeln. F: 178–179° (E.), 187–188° (Zers.) (R., B.), 181–183° (D.). Schwer löslich in heißem Benzol, leicht in Alkohol (E.); leicht in heißem Aceton (R., B.). — Beim Kochen der alkoholischen Lösung scheidet sich das Ammoniumsalz des 2,6-Dioxy-pyridindicarbonsäure-(3,5)-diäthylesters (Syst. No. 3364) aus (E.; vgl. GUTHZEIT, B. 32, 779; D.). —  $NH_4C_{11}H_{11}O_4N_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Fast farblose Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. F: 162–163° (Zers.) (R., B.). —  $NaC_{11}H_{11}O_4N_2 + 2H_2O$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). In der Hitze leicht löslich in Wasser und Alkohol (E.; R., B.). F: 265° (Zers.) (E.). —  $Cu(C_{11}H_{11}O_4N_2)_2 + 4H_2O$ . Rotbraune Nadeln (aus heißem Wasser) (R., B.). —  $AgC_{11}H_{11}O_4N_2$ . Gelber Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (R., B.). —  $Ca(C_{11}H_{11}O_4N_2)_2 + 4H_2O$  (E.).

Trinitril-iminoäthyläther,  $\alpha, \gamma$ -Dicyan-glutaconsäure-nitril-iminoäthyläther  $C_9H_8ON_4 = (NC)_2C : CH \cdot CH(CN) \cdot C : (NH) \cdot O \cdot C_2H_5$  oder  $(NC)_2CH : CH : C(CN) \cdot C : (NH) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Malonitril, Natriumäthylat in Alkohol und Chloroform (KÖRTZ, ZÖRNIG, J. pr. [2] 74, 435). — Gelbe Krystalle mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser (aus Benzol + Ligroin). F: 244° (unter Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

### 3. Tetracarbonsäuren $C_8H_8O_8$ .

1. 3,3-Dimethylsäure-hexen-(4)-disäure,  $\gamma$ -Butylen- $\alpha, \beta, \delta$ -tetracarbonsäure  $C_8H_8O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

Tetraäthylester  $C_{16}H_{24}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Isoaconitsäureester (s. S. 848), alkoholischem Natriumäthylat und Bromessigester beim Erwärmen (GUTHZEIT, ENGELMANN, J. pr. [2] 66, 106). — Öl.  $K_{P_{14}}$ : 216–218°.

2. 2-Methyl-2,3-dimethylsäure-penten-(3)-disäure,  $\alpha$ -Butylen- $\alpha, \beta, \gamma$ -tetracarbonsäure.  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -carboxy- $\alpha$ -aconitsäure  $C_8H_8O_8 = (HO_2C)_2C(CH_3) \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ .

Tetraäthylester  $C_{16}H_{24}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C(CH_3) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Natriumverbindung des Methylmalonsäurediäthylesters und Chlorformarsäurediäthylesters in absolutem Alkohol (RUHEMANN, Soc. 81, 1213). — Gelbes Öl.  $K_{P_{14}}$ : 202–204°.

**Triäthylester-nitril,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-aconitsäure-triäthylester**  $C_{14}H_{18}O_8N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN)(CH_3) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Cyan-aconitsäureester, alkoholischem Natriumäthylat und Methyljodid beim Kochen (ROGERSON, THORPE, *Soc.* 89, 641). — Dickes Öl.  $Kp_{25}$ : 210–212°. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Methylaconitsäure, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Methylcitrazinsäure.

**3. 2-Methyl-2.4-dimethylsäure-penten-(3)-disäure,  $\alpha$ -Butylen- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\gamma$ -dicarboxy-glutaconsäure**  $C_8H_8O_8 = (HO_2C)_2C(CH_3) \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

**Tetraäthylester**  $C_{16}H_{24}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C(CH_3) \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 40 g Natrium-Dicarboxyglutaconsäuretetraäthylester und 30 g Dimethylsulfat in 120 g absolutem Alkohol durch Erwärmen (FEIST, POMME, *A.* 370, 63; vgl. CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 259; RUHEMANN, *Soc.* 63, 877). — Dickflüssig.  $Kp_{16}$ : 210°;  $D_{16}^{20}$ : 1,1238 (R.). — Wird von konz. Ammoniak in *C*-Methyl-malonamid  $CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$  und Aminoäthylendicarbonsäureester  $H_2N \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  gespalten (R.). Gibt bei der Verseifung mit Natronlauge oder mit Salzsäure ein Gemisch von wechselnden Mengen der stereoisomeren  $\alpha$ -Methylglutaconsäuren (F., P.; vgl. C., G.; R.). Phenylhydrazin spaltet in Gegenwart von etwas Wasser in Methylmalonester und 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3696) (R.).

**4. 2-Methyl-3.4-dimethylsäure-penten-(2)-disäure oder 4-Methyl-2.3-dimethylsäure-penten-(2)-disäure,  $\beta$ - oder  $\alpha$ -Butylen- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäure**  $C_8H_8O_8 = (HO_2C)_2CH \cdot C(CO_2H) : C(CH_3) \cdot CO_2H$  oder  $(HO_2C)_2C : C(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester-nitril, Methyl-cyan-aconitsäure-triäthylester**  $C_{14}H_{18}O_8N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN) : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Natrium-cyanessigester und Methylolalessigsäurediäthylester in Alkohol beim Kochen (ROGERSON, THORPE, *Soc.* 89, 644). — Öl.  $Kp_{25}$ : 210–212°. — Liefert mit kalter konz. Schwefelsäure 2.6-Dioxy-3-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester (Syst. No. 3364), beim Kochen mit konz. Salzsäure Methylaconitsäure, beim Kochen mit alkoholischem Alkali Methylcitrazinsäure (Syst. No. 3349).

#### 4. Tetracarbonsäuren $C_8H_{10}O_8$ .

**1. 2.4.4-Trimethylsäure-hexen-(2)-säure-(1),  $\alpha$ -Amylen- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha,\gamma$ -dicarboxy-glutaconsäure**  $C_8H_{10}O_8 = (HO_2C)_2C : CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

**Tetraäthylester**  $C_{17}H_{26}O_8 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C : CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei 3–4-stündigem Erhitzen von festem Natrium- $\alpha,\gamma$ -Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester mit überschüssigem Äthyljodid auf 170–180° (GUTHZEIT, DRESSSEL, *B.* 23, 3181). — Öl.  $Kp_{11}$ : 203–204°;  $D_{11}^{20}$ : 1,1123 (RUHEMANN, *Soc.* 63, 881). Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* 23, 311. — Kaltes konz. Ammoniak spaltet in  $\alpha$ -Äthylglutaconsäure  $C_7H_{10}O_4$  und Kohlendioxyd (G., D.).

**2. 3.3.4-Trimethylsäure-hexen-(4)-säure-(6),  $\alpha$ -Amylen- $\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure,  $\alpha$ -Äthyl- $\alpha$ -carboxy-aconitsäure**  $C_8H_{10}O_8 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ .

**Tetraäthylester**  $C_{17}H_{26}O_8 = C_2H_5 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des Äthylmalonsäurediäthylesters und Chlorfumarsäurediäthylester in absolutem Alkohol (RUHEMANN, *Soc.* 81, 1214). — Zähes Öl.  $Kp_{14}$ : 205–207°

**3. 2.4-Dimethyl-2.3-dimethylsäure-penten-(3)-disäure,  $\gamma$ -Amylen- $\beta,\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure,  $\alpha,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -carboxy-aconitsäure**  $C_8H_{10}O_8 = (HO_2C)_2C(CH_3) \cdot C(CO_2H) : C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**Triäthylester-nitril,  $\alpha,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -cyan-aconitsäure-triäthylester**  $C_{18}H_{22}O_8N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C(CH_3)(CN) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-aconitsäuretriäthylester (oder aus  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -cyan-aconitsäureester) und Methyljodid beim Kochen (ROGERSON, THORPE, *Soc.* 89, 646). — Öl.  $Kp_{25}$ : 205–207°. — Erleidet bei langsamem Erhitzen Zersetzung. Liefert beim Kochen mit Salzsäure  $\alpha,\gamma$ -Dimethyl-aconitsäure, mit alkoholischem Kali Dimethylcitrazinsäure (Syst. No. 3349). Wird von kalter konz. Schwefelsäure nicht verändert.

3. Tetracarbonsäuren  $C_nH_{2n-10}O_8$ .

1. 5-Methyl-4,6-dimethylsäure-nonadien-(2,7)-disäure, Äthyliden-di-glutaconsäure  $C_{12}H_{14}O_8 = HO_2C \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

Tetraäthylester  $C_{20}H_{20}O_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und 2 Mol.-Gew. Glutaconsäureester in Gegenwart von Diäthylamin (HENRICH, B. 35, 1665). —  $Kp_{14}$ : 150—160°.

2. 4,4,6,6-Tetramethylsäure-nonadien-(1,8),  $\alpha, \alpha'$ -Diallyl- $\alpha, \alpha'$ -dicarboxy-glutarsäure  $C_{18}H_{16}O_8 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ .

Tetraäthylester  $C_{22}H_{22}O_8 = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha, \alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester mit Natriumäthylat und Allyljodid (DRESSEL, A. 256, 191). — F: 30—31°.  $Kp_{26}$ : 213—215°.

## E. Pentacarbonsäuren.

1. Pentacarbonsäuren  $C_nH_{2n-8}O_{10}$ .1. Pentacarbonsäuren  $C_8H_8O_{10}$ .

1. 2,3,3-Trimethylsäure-pentandisäure, Propan- $\alpha, \alpha, \beta, \gamma$ -pentacarbonsäure  $C_8H_8O_{10} = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Pentamethylester entsteht beim Eintragen unter Erwärmen von 54 g Brommalonsäuredimethylester in das Gemisch aus einer Lösung von 5,1 g Natrium in 50 g Methylalkohol und 52 g Äthan- $\alpha, \alpha, \beta$ -tricarbonsäure-trimethylester (BISCHOFF, B. 29, 1742); analog bildet sich der Pentaäthylester (B., B. 29, 1744). Der Pentaäthylester entsteht ferner beim allmählichen Eintragen von  $\alpha$ -Chlor-äthan- $\alpha, \alpha, \beta$ -tricarbonsäureester in ein Gemisch von Malonsäureester und Natriumäthylat (BISCHOFF, EMMERT, B. 15, 1108). Der Pentaäthylester bildet sich auch aus dem Ester  $C_4H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 315), beim Destillieren unter Abspaltung von CO (WISLICIENUS, SCHWANHÄUSER, A. 297, 104). — Die freie Säure erhält man aus dem Pentaäthylester durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte, Zersetzen des ausgeschiedenen Kaliumsalzes mit Salzsäure und Ausäthern (B., B. 21, 2114). — Strahlige Masse (aus Äther). Schmilzt bei 149—151° (B., B. 21, 2115) unter Abspaltung von  $CO_2$ . —  $K_2C_8H_5O_{10} + 4H_2O$ . Niederschlag (B., B. 21, 2115). —  $Ba_3(C_8H_5O_{10})_2 + 4H_2O$ . Niederschlag (B., B. 21, 2115).

Pentamethylester  $C_{13}H_{18}O_{10} = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Siehe die Säure. — Tafeln (aus Benzol + absolutem Äther). F: 87—88° (BISCHOFF, B. 29, 1742). — Liefert bei der Verseifung mit Salzsäure Tricarballoylsäure (B.).

Pentaäthylester  $C_{18}H_{26}O_{10} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure. —  $Kp_{188}$ : 275—280° (BISCHOFF, EMMERT, B. 15, 1109);  $Kp_{11}$ : 234° (B., B. 29, 1745).  $D_{15}^{20}$ : 1,121 (B., B. 21, 2114). Molekulares Brechungsvermögen: B., B. 21, 2114.

$\alpha$ -Chlor-propan- $\alpha, \alpha, \beta, \gamma$ -pentacarbonsäure-pentaäthylester  $C_{18}H_{25}O_{10}Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in Propan- $\alpha, \alpha, \beta, \gamma$ -pentacarbonsäureester bei 70° (BISCHOFF, B. 21, 2115). — Liefert mit Natrium-Propan- $\alpha, \alpha, \beta, \gamma$ -pentacarbonsäureester den Hexan- $\alpha, \beta, \gamma, \gamma, \delta, \delta, \epsilon, \epsilon, \zeta$ -dekacarbonsäureester.

2. 2,3,4-Trimethylsäure-pentandisäure, Propan- $\alpha, \alpha, \beta, \gamma, \gamma$ -pentacarbonsäure,  $\alpha, \alpha'$ -Dicarboxy-tricarballoylsäure  $C_8H_8O_{10} = (HO_2C)_2CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Pentamethylester  $C_{13}H_{18}O_{10} = (CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Erwärmen von  $\alpha, \gamma$ -Dicarboxy-aconitsäure-pentamethylester  $(CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2$  in Eisessig mit Zinkstaub auf dem Wasserbade (ANSCHÜTZ, DESCHAUVE, A. 347, 5). Bei 2-stündigem Kochen von Dichloressigsäuremethylester und Natriummalonsäure-dimethylester in Methylalkohol (A., D., A. 347, 6). — Tafeln (aus Methylalkohol und wenig Wasser). F: 85—86°. Leicht löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, schwer

in Äther, kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Bei längerem Stehen löslich in Natronlauge. Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure Tricarballysäure. —  $\text{NaC}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_{10}$  (A., D., A. 347, 6).

**Pentaäthylester**  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_{10} = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Malonsäureester, Natriumäthylat und Dichloressigsäureester, neben Äthylentricarbonsäureester (BISHOP, W. H. PERKIN jun., P. Ch. S. No. 95). Aus Äthylentricarbonsäureester und Malonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1012; W. TRAUBE, B. 40, 4955). — Öl.  $\text{Kp}_{80}$ :  $265^\circ$  (B., P.);  $\text{Kp}_{20}$ :  $230^\circ$  (T.);  $\text{Kp}_{10}$ :  $223^\circ$  bis  $225^\circ$  (R., C.).  $\text{D}_{20}^{25}$ : 1,1418 (R., C.).

## 2. Pentacarbonsäuren $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ .

1. **2.3.3-Trimethylsäure-hexandisäure, Butan- $\alpha,\alpha,\beta,\delta$ -pentacarbonsäure,  $\alpha,\beta,\beta$ -Tricarboxy-adipinsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_{10} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Der Pentaäthylester entsteht aus der Dinatriumverbindung des Äthan- $\alpha,\alpha,\beta,\delta$ -tetracarbonsäureesters und  $\beta$ -Jod-propionsäureäthylester; man verseift mit alkoholischer Kalilauge (SILBERRAD, Soc. 85, 611). — Verwandelt sich beim Kochen mit Salzsäure unter  $\text{CO}_2$ -Abgabe in Butan- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäure. —  $\text{Ag}_5\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_{10}$ .

**Pentaäthylester**  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_{10} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Siehe die Säure. — Farbloses Öl.  $\text{Kp}_{17}$ :  $215$ – $218^\circ$  (SILBERRAD, Soc. 85, 611).

2. **2.3.4-Trimethylsäure-hexandisäure, Butan- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -pentacarbonsäure,  $\alpha,\beta,\beta'$ -Tricarboxy-adipinsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_{10} = (\text{HO}_2\text{C})_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

**Pentamethylester**  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{10} = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Natrium-Malonsäuredimethylester und 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Chlor-tricarballysäuretrimethylester in absolutem Äther (BERTRAM, B. 36, 3294). — Nadeln (aus Benzol oder Methylalkohol). Löslich in Alkohol und Wasser beim Erwärmen. — Liefert beim Verseifen die hochschmelzende Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure.

**Trimethylester-diäthylester**  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_{10} = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Natrium-Malonsäurediäthylester und 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Chlor-tricarballysäuretrimethylester in absolutem Äther (BERTRAM, B. 36, 3294). Aus Natrium-Malonsäurediäthylester und Aconitsäuretrimethylester (B., B. 36, 3293). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F:  $57$ – $58^\circ$ . Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, Alkohol, Chloroform, Toluol, Methylal, löslich in Wasser und Ligroin beim Erwärmen. — Liefert beim Verseifen Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetracarbonsäure, und zwar liefert das aus  $\alpha$ -Chlor-tricarballysäureester dargestellte Präparat beide Formen dieser Säure, das aus Aconitsäureester dargestellte nur die hochschmelzende Form.

3. **2.4.4-Trimethylsäure-hexandisäure, Butan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma,\delta$ -pentacarbonsäure,  $\alpha,\beta,\beta'$ -Tricarboxy-adipinsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_{10} = (\text{HO}_2\text{C})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

**Pentaäthylester**  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_{10} = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem Pentaäthylester der 2.4.4-Trimethylsäure-hexen-(2)-disäure durch Zinkstaub und siedendem Eisessig (GUTHZEIT, JAHN, J. pr. [2] 66, 14; G., ENGELMANN, J. pr. [2] 66, 112). — Dickes Öl.  $\text{Kp}_{12}$ :  $218$ – $220^\circ$  (G., E.). — Ist gegen Brom beständig (G., J.). Wird von Ammoniak nicht gespalten (G., J.).

4. **3.3.4-Trimethylsäure-hexandisäure, Butan- $\alpha,\beta,\beta,\gamma,\delta$ -pentacarbonsäure,  $\beta,\beta,\beta$ -Tricarboxy-adipinsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_{10} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

**Pentaäthylester**  $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_{10} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus 22 g Chlorbernsteinsäurediäthylester mit 25 g Äthan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäuretriäthylester bei Gegenwart von alkoholischer Natriumäthylatlösung, dargestellt aus 2,4 g Natrium (EMERY, B. 23, 3760). — Dickes Öl.  $\text{Kp}_{16}$ :  $216$ – $218^\circ$ .  $\text{D}_{20}^{25}$ : 1,1409.

5. **2-Methyl-2.3.4-trimethylsäure-pentandisäure, Butan- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -pentacarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxy-tricarballysäure**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_{10} = (\text{HO}_2\text{C})_2\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

**Pentamethylester**  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{10} = (\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Methyl- $\alpha,\gamma$ -dicarboxy-aconitsäure-pentamethylester  $(\text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C})_2\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2$  in Eisessig durch Zinkstaub (ANSCHÜTZ, DESCHAUER, A. 347, 13). — Krystalle (aus Methylalkohol). F:  $58$ – $59,5^\circ$ . Leicht löslich in heißem Methylalkohol und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Bei längerem Stehen löslich in kalter Natronlauge. Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure ein Gemisch der hochschmelzenden und der niedrighschmelzenden  $\alpha$ -Methyl-tricarballysäure. —  $\text{NaC}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_{10}$ . Weiß.

6. *Pentacarbonsäure von ungewisser Struktur*  $C_5H_{10}O_{10} = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$  oder  $(HO_2C \cdot CH_2)_2C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Pentaäthylester  $C_{15}H_{30}O_{10} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  oder  $(C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Aconitsäureester und Malonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (RUHEMANN, CUNNINGTON, Soc. 73, 1014). — Hellgelbes Öl.  $Kp_{15}$ : 232–233°.  $D_{20}^{25}$ : 1,0600.

## 2. Pentacarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_{10}$ .

1. *2.3.4-Trimethylsäure-penten-(2)-disäure,  $\alpha$ -Propylen- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma,\gamma$ -pentacarbonsäure,  $\alpha,\gamma$ -Dicarboxy-aconitsäure*  $C_8H_6O_{10} = (HO_2C)_2CH \cdot C(CO_2H) : C(CO_2H)_2$ . Stellungsbezeichnung in den von Dicarboxy-aconitsäure abgeleiteten Namen  $(HO_2C)_2\overset{\alpha}{CH} \cdot \overset{\beta}{C}(CO_2H) : \overset{\gamma}{C}(CO_2H)_2$ .

Pentamethylester  $C_{13}H_{16}O_{10} = (CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Methylätherdichlorglykolsäuremethylester  $CH_3 \cdot O \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (S. 542) und 3 Mol.-Gew. Natrium-Malonsäuredimethylester (ANSCHÜTZ, CLARKE, A. 306, 28; A., A. 327, 228, 233; A., DESCHAUER, A. 347, 3). — Farblose asymmetrische (HINTZ, MONKE, A. 306, 30) Tafeln (aus Alkohol) oder Methylalkohol (A., C.). — F: 62° (A., A. 327, 234). — Liefert beim Verseifen Aconitsäure (A., A. 327, 236). Verbindet sich mit Methylamin zu einem Methylaminsalz (A., A. 327, 236). Gibt beim Erwärmen mit Anilin die Verbindung  $CH_3 \cdot O_2C \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : C \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} \cdot N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3368), mit Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur Phenylhydrazinodicarboxytricarballysäuretrimethylester  $CH_3 \cdot O_2C \cdot C(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) [CH(CO_2 \cdot CH_3)]_2$ , beim Erwärmen eine Verbindung  $C_2H_4H_{24}O_4N_6$  [Phenylhydrazinsalz des Phenylpyrazolondicarbonsäuremethylesterphenylhydrazids

$C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup N : C \cdot CO_2 \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$  oder  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \diagup N : C \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3698)] (RUHEMANN, Soc. 91, 1361). —  $NaC_{13}H_{15}O_{10}$ . Orangefelbe hygroskopische Krystalle (aus Methylalkohol durch Benzol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform (A., A. 327, 234; A., D., A. 347, 8).

Triäthylester-dinitril,  $\alpha,\gamma$ -Dicyan-aconitsäure-triäthylester  $C_{14}H_{16}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Die Natriumverbindung entsteht bei der Einw. von Halogenen oder von Bromcyanessigester auf Natriumcyanessigester, neben anderen Verbindungen; durch Zerlegen in konz. Lösung mit Säuren erhält man den Ester (ERRERA, PERCIABOSCO, B. 34, 3704). — Krystallisiert mit  $\frac{1}{2}H_2O$ . F: 145–146° (bei raschem Erhitzen) (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Benzol. — Löslich in Alkalien. Beim Kochen der Natriumverbindung mit Wasser entsteht Natrium- $\alpha,\gamma$ -Dicyan-glutaconsäureester. Beim Lösen des Esters in warmer Salzsäure (D: 1,12) und Kochen der auskrystallisierenden chlorhaltigen Verbindung mit Wasser wird die Verbindung  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup CH(CO_2 \cdot C_2H_5) - C(:NH) \\ \diagdown C(CO_2 \cdot C_2H_5) - CO \end{smallmatrix} > O$  (Syst. No. 2622) erhalten. —  $NaC_{14}H_{15}O_6N_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Gelbe, anscheinend monokline Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 245° (Zers.).

## 2. Pentacarbonsäuren $C_9H_8O_{10}$ .

1. *2.3.4-Trimethylsäure-hexen-(4)-disäure,  $\gamma$ -Butylen- $\alpha,\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -pentacarbonsäure*  $C_9H_8O_{10} = HO_2C \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Pentaäthylester  $C_{19}H_{20}O_{10} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen von Natrium-Äthan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäure-triäthylester, verteilt in Äther, mit einer ätherischen Lösung von Acetyldicarbonsäurediäthylester (MICHAEL, J. pr. [2] 49, 21). — Öl. Destilliert auch im Vakuum nicht unzersetzt.

2. *2.4.4-Trimethylsäure-hexen-(2)-disäure,  $\alpha$ -Butylen- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma,\delta$ -pentacarbonsäure*  $C_9H_8O_{10} = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

Pentaäthylester  $C_{19}H_{20}O_{10} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Natrium- $\alpha,\gamma$ -Dicarboxy-glutaconsäureester und Chloressigester (GUTHRIE, JAHN, J. pr. [2] 66, 10) oder Bromessigester (G., ENGELMANN, J. pr. [2] 66, 111) bei 150° —  $Kp_{15}$ : 223° bis 224° (G., E.). — Zinkstaub in siedender Essigsäure reduziert zu Butan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma,\delta$ -penta-

carbonsäure (G., J.). Liefert, mit siedender Salzsäure verseift,  $\gamma$ -Butylen- $\alpha$ , $\beta$ , $\delta$ -tricarbonsäure (F: 148°) (G., E.). Wird durch Ammoniak gespalten zu Äthantricarbonsäuretriamid und Aminomethylenmalonesther (G., J.). Gibt mit ätherischer Eisenchloridlösung keine Farb-reaktion (G., J.).

3. 3.3.4-Trimethylsäure-hexen-(4)-disäure,  $\gamma$ -Butylen- $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ -pentacarbonsäure  $C_9H_{10}O_8 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ .

Pentaäthylester  $C_{19}H_{30}O_{10} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von Chlorfumarsäureester auf Äthan- $\alpha$ , $\alpha$ , $\beta$ -tricarbonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (БЕЖИ, B. 31, 47). — Stark lichtbrechendes, zähflüssiges Öl.  $Kp_{15}$ : 229—231°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und Chloroform. — Wird von Natriumäthylat in Cyclopenten-(2)-on-(4)-tetracarbonsäure-(1.1.2.5)-tetraäthylester übergeführt.

4. 2-Methyl-2.3.4-trimethylsäure-penten-(3)-disäure,  $\alpha$ -Butylen- $\alpha$ , $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ -pentacarbonsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ , $\gamma$ -dicarboxy-aconitsäure  $C_8H_8O_{10} = CH_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H) : C(CO_2H)_2$ .

Pentamethylester  $C_{14}H_{18}O_{10} = CH_3 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Bei Einw. von Methyljodid auf  $\alpha$ , $\gamma$ -Dicarboxy-aconitsäure-pentamethylester in Gegenwart von Natriummethylatlösung (ANSCHÜTZ, DESCHAUER, A. 347, 10). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 86°.  $Kp_{12}$ : 208—210°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Schwefelkohlenstoff. — Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge auf 60—70° Methylaconitsäure.

3. 3.4.4-Trimethylsäure-hepten-(2)-disäure,  $\alpha$ -Amylen- $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\delta$ -pentacarbonsäure  $C_{10}H_{10}O_{10} = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ .

Pentaäthylester  $C_{20}H_{30}O_{10} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Chlorfumarsäureester und Natrium- $\alpha$ -Carboxy-glutarsäuretriäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat (БЕЖИ, B. 31, 50). — Gelbliches Öl.  $Kp_{15}$ : 240—250°.

## F. Hexacarbonsäuren.

### 1. Hexacarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_{12}$ .

1. Tetramethylsäure-butandisäure, Äthanhexacarbonsäure  $C_8H_8O_{12} = (HO_2C)_3C \cdot C(CO_2H)_3$ .

Hexaäthylester  $C_{20}H_{30}O_{12} = (C_2H_5 \cdot O_2C)_3C \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_3$ . B. Bei der Elektrolyse einer wäBr. Lösung des Natriumsalzes des Methantricarbonsäureesters, neben Malonsäureester (MULLIKEN, Am. 15, 527). — F: 101° (M.), 102° (WEEMS, Am. 16, 575).  $Kp_{17}$ : ca. 180° (W.). — Beim Behandeln mit konz. Kalilauge entsteht symm. Äthantetracarbonsäure (W.).

Tetraäthylester-dinitril,  $\alpha$ , $\beta$ -Dicyan-äthan-tetracarbonsäure-tetraäthylester  $C_{19}H_{20}O_8N_4 = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2C(CN) \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes des Cyan-malonsäureesters in wäBr. Lösung (ULPIANI, RODANO, R. A. L. [5] 14 I, 111; G. 35 II, 367). — Krystalle mit  $1\frac{1}{2} H_2O$  (aus Alkohol). F: 56—57°. Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum.

2. 2.3.3.4-Tetramethylsäure-pentandisäure, Propan- $\alpha$ , $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , $\gamma$ -hexacarbonsäure,  $\alpha$ , $\beta$ , $\alpha'$ -Tricarboxy-tricarballylsäure,  $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ , $\alpha'$ -Tetracarboxy-glutarsäure  $C_9H_8O_{12} = (HO_2C)_3CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

Hexamethylester  $C_{15}H_{20}O_{12} = (CH_3 \cdot O_2C)_2CH \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Natrium-Malonsäuredimethylester und Brommalonsäuredimethylester (BISCHOFF, B. 29, 1279). Aus 131 g Äthan- $\alpha$ , $\alpha$ , $\beta$ -tetracarbonsäure-tetramethylester, 160 g Brommalonsäuredimethylester und einer Lösung von 11,5 g Natrium in 110 g Methylalkohol, neben Äthylen-tetracarbonsäure-tetramethylester (BISCHOFF, B. 29, 1746). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 136°.  $Kp_{25}$ : 250—255°. Schwer löslich. — Gibt beim Verseifen mit Salzsäure  $CO_2$  und Tricarballylsäure.

**Hexaäthylester**  $C_{21}H_{34}O_{12} = (C_2H_5 \cdot O_2C) \cdot CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Malonsäureester und Äthylentetracarbonsäureester in Gegenwart von Natriumäthylat (RUBMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 73, 1013; KÖTZ, STALMANN, *J. pr.* [2] 68, 163). — Zähes gelbes Öl.  $Kp_{25}$ : 246° (R., C.). — Liefert bei der Verseifung Tricarbaldehydsäure und Propan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tetracarbonsäure (K., St.). Die Dinatriumverbindung liefert mit Brom Cyclopropanhexacarbonsäureester (K., St.).

**Tetramethylester-dinitril,  $\beta,\beta$ -Dicarboxy- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-glutarsäure-tetramethylester**  $C_{15}H_{14}O_8N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Mesoxalsäuredimethylester und überschüssigem Cyanessigsäuremethylester in Gegenwart von Piperidin (SCHMITT, *A. ch.* [8] 12, 421). — *F.*: 120°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Toluol. — Liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung eine geringe Menge einer Verbindung  $C_{20}H_{21}O_{11}N_3$  (*F.*: 115°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton).

**Dimethylester-diäthylester-dinitril,  $\beta,\beta$ -Di-carbomethoxy- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-glutarsäure-diäthylester**  $C_{15}H_{18}O_8N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Mesoxalsäuredimethylester und überschüssigem Cyanessigsäureäthylester in Gegenwart von Piperidin (SCHMITT, *A. ch.* [8] 12, 423). — *F.*: 73°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin.

**Dimethylester-diäthylester-dinitril,  $\beta,\beta$ -Di-carbäthoxy- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-glutarsäure-dimethylester**  $C_{15}H_{18}O_8N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH(CN) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch 21-tägige Einw. von 32 g Cyanessigsäuremethylester auf 26 g Mesoxalsäure-diäthylester in Gegenwart von 15 Tropfen Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur (SCHMITT, *C. r.* 140, 1401; *A. ch.* [8] 12, 415). — Krystalle (aus siedendem Alkohol). *F.*: 103°. Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol. — Liefert bei halbstündiger Einw. von 10%iger alkoholischer Kalilauge in der Kälte eine geringe Menge der Verbindung  $C_{23}H_{23}O_{11}N_3$ . Gibt beim Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung die Verbindung  $C_{24}H_{31}O_{12}N_3$ , beim Auflösen in konz. Ammoniak die Verbindung  $C_{23}H_{25}O_{11}N_3$ .

**Verbindung**  $C_{23}H_{23}O_{11}N_3$ . *B.* In geringer Menge durch halbstündige Einw. von 10%iger alkoholischer Kalilauge auf den  $\beta,\beta$ -Di-carbäthoxy- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-glutarsäuredimethylester in der Kälte (SCHMITT, *A. ch.* [8] 12, 418). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 116°. — Sehr unbeständig. Verliert bereits bei gewöhnlicher Temperatur  $CO_2$ .

**Verbindung**  $C_{23}H_{25}O_{11}N_3$  (das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt). *B.* Durch mehrstündiges Stehen einer Auflösung des  $\beta,\beta$ -Di-carbäthoxy- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-glutarsäuredimethylesters in konz. Ammoniak, neben  $CO_2$  und Cyanessigsäuremethylester (SCHMITT, *C. r.* 140, 1401; *A. ch.* [8] 12, 416). — Krystalle. *F.*: 105–106°.

**Verbindung**  $C_{24}H_{31}O_{12}N_3$  (das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt). *B.* Durch Einleiten von HCl in die alkoholische Lösung des  $\beta,\beta$ -Di-carbäthoxy- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-glutarsäuredimethylesters (SCHMITT, *C. r.* 140, 1401; *A. ch.* [8] 12, 419). — Krystalle. *F.*: 99°. — Leicht löslich in Aceton und Chloroform, etwas weniger in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Toluol.

### 3. Hexacarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_{12}$ .

1. **3.3.4.4-Tetramethylsäure-hexandisäure, Butan- $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -hexacarbonsäure**  $C_{10}H_{10}O_{12} = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Hexaäthylester**  $C_{22}H_{34}O_{12} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Behandeln der Natriumverbindung des Äthan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäureesters mit Jod (BISCHOFF, *B.* 16, 1046). Aus der Natriumverbindung des Äthan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäureesters und  $\alpha$ -Chlor-äthan- $\alpha,\alpha,\beta$ -tricarbonsäureester (B., RACH, *B.* 17, 2786). — Sechseitige Tafeln. *F.*: 56,5°.

2. **Isobutanhexacarbonsäure. Methin-tri-malonsäure**  $C_{10}H_{10}O_{12} = (HO_2C)_3CH \cdot CH[CH(CO_2H)_2] \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Hexaäthylester**  $C_{22}H_{34}O_{12} = (C_2H_5 \cdot O_2C) \cdot CH \cdot CH[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2] \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Chloroform und Malonsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat, neben Natrium- $\gamma$ -dicarboxy-glutaconsäuretetraäthylester (COUTELLE, *J. pr.* [2] 73, 55). — Gelbes Öl.  $Kp_{13}$ : 235°. — Entfärbt, mit 6%iger  $Na_2CO_3$ -Lösung übergossen, sofort verdünnte  $KMnO_4$ -Lösung. Entwickelt mit Brom in Schwefelkohlenstoff alsbald Bromwasserstoff. Salzsäure verseift anscheinend zu Isobutantricarbonsäure  $CH(CH_3 \cdot CO_2H)_3$ . Gibt beim Kochen mit Barytwasser Malonsäure und wenig Ameisensäure. Liefert beim Erwärmen mit Anilin auf 150° das Pentaanilid des Isobutanhexacarbonsäuremonöthylesters neben wenig Malonanilid. Färbt sich mit alkoholischer Natriumäthylatlösung dunkelrot.

4. Hexacarbonsäuren  $C_{11}H_{12}O_{12}$ .

1. **2.4.4.6-Tetramethylsäure-heptandisäure, Pentan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma,\epsilon,\epsilon$ -hexacarbonsäure**  $C_{11}H_{12}O_{12} = (HO_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Hexaäthylester**  $C_{23}H_{36}O_{12} = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Malonsäureester (96 g) und 40%iger Formaldehydlösung (30 g) mit Diäthylamin (1,5 g) beim Stehenlassen und Kochen, neben  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester u. a. (BOTTOMLEY, W. H. PERKIN jun., *Soc.* 77, 298; GUTHZEIT, ENGELMANN, *J. pr.* [2] 66, 126). In sehr geringen Spuren auch bei der Reaktion zwischen Natriummalonester und Methylenjodid (G., E., *J. pr.* [2] 66, 128). — Nadeln (aus 70%igem Alkohol). F: 53–55° (B., P.), 53–54° (G., E.). Kp<sub>15</sub>: 254–256° (B., P.). — Beim Verseifen mit Salzsäure entsteht Pentan- $\alpha,\gamma,\epsilon$ -tricarbonsäure, mit Barytwasser Glutarsäure (B., P.). Brom erzeugt bei Anwesenheit von Natriumäthylat Cyclopentan-hexacarbonsäureester (B., P.). Methylenjodid liefert bei Gegenwart von Natriumäthylat Paramethylenmalonsäureester (B., P.).

**Hexaamid**  $C_{11}H_{12}O_6N_6 = (H_2N \cdot CO)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot NH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus dem Hexaäthylester durch bei 0° gesättigtes alkoholisches Ammoniak (GUTHZEIT, ENGELMANN, *J. pr.* [2] 66, 127). — Krystalle. Sintert bei 210°, schmilzt bei 230–235°. In den gebräuchlichen Mitteln unlöslich.

2. **3.3.5.5-Tetramethylsäure-heptandisäure, Pentan- $\alpha,\beta,\beta,\delta,\delta,\epsilon$ -hexacarbonsäure**  $C_{11}H_{12}O_{12} = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Hexaäthylester**  $C_{23}H_{36}O_{12} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Butan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma,\delta$ -pentacarbonsäureester, Bromessigester und Natriumäthylat in siedendem Alkohol; der bei der Vakuumdestillation des Rohproduktes im Kolben hinterbleibende Rückstand erstarrt allmählich und dient zum Impfen der öligen Fraktion vom Kp<sub>12</sub>: 230–240° (GUTHZEIT, ENGELMANN, *J. pr.* [2] 66, 112). Aus reinem  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure-tetraäthylester, alkoholischem Natriumäthylat und Bromessigester bei –18° (G., E., *J. pr.* [2] 66, 115). — Blättchen (aus Ligroin). F: 62°. Kp<sub>12</sub>: 230–240°. Bleibt leicht überschmolzen. In Äther leicht löslich, in Alkohol schwer löslich. — Liefert bei der Verseifung mit Salzsäure Pentan- $\alpha,\beta,\delta,\epsilon$ -tetracarbonsäure.

5. **4.4.5.5-Tetramethylsäure-octandisäure, Hexan- $\alpha,\gamma,\gamma,\delta,\delta,\zeta$ -hexacarbonsäure**  $C_{12}H_{14}O_{12} = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Hexaäthylester**  $C_{24}H_{38}O_{12} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Dinatrium-Äthan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetracarbonsäuretetraäthylester und  $\beta$ -Jodpropionsäureester, neben anderen Produkten (SILBERRAD, *Soc.* 85, 614). — Liefert bei der Verseifung und nachfolgendem Kochen mit Salzsäure Hexan- $\alpha,\gamma,\delta,\zeta$ -tetracarbonsäure.

6. Hexacarbonsäuren  $C_{13}H_{16}O_{12}$ .

1. **3.3.7.7-Tetramethylsäure-nonandisäure, Heptan- $\alpha,\beta,\beta,\zeta,\zeta,\eta$ -hexacarbonsäure**  $C_{13}H_{16}O_{12} = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Tetraäthylester-dinitril,  $\beta,\zeta$ -Dicyan-heptan- $\alpha,\beta,\zeta,\eta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester**  $C_{21}H_{30}O_8N_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot [CH_2]_3 \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natrium-Cyanbernsteinsäureester und Trimethylenbromid (BARTHE, *C. r.* 125, 182). — Krystalle. F: 69°. Kp<sub>76</sub>: 215°.

2. **4.4.6.6-Tetramethylsäure-nonandisäure, Heptan- $\alpha,\gamma,\gamma,\epsilon,\epsilon,\eta$ -hexacarbonsäure**  $C_{13}H_{16}O_{12} = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Hexamethylester**  $C_{19}H_{26}O_{12} = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha,\alpha'$ -Dicarboxy-glutarsäure-tetramethylester,  $\beta$ -Jod-propionsäuremethylester und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (GUTHZEIT, ENGELMANN, *J. pr.* [2] 66, 124). — Krystalle (aus Alkohol). F: 87°.

2. Hexacarbonsäure  $C_nH_{2n-12}O_{12}$ .

**2.3.3.5-Tetramethylsäure-hexen-(4)-disäure,  $\gamma$ -Butylen- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\delta,\delta$ -hexacarbonsäure**  $C_{10}H_8O_{12} = (HO_2C)_2CH \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

**Hexaäthylester**  $C_{22}H_{30}O_{12} = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Natrium- $\alpha,\gamma$ -Dicarboxy-glutaconsäure-tetraäthylester und Chlormalonester bei 160°

(GUTHZEIT, ENGELMANN, *J. pr.* [2] 66, 110). — Das ölige Rohprodukt kann nicht gereinigt werden, da es sich im Vakuum bei 230° zersetzt. Liefert mit siedender Salzsäure  $\gamma$ -Butylen- $\alpha,\beta,\delta$ -tricarbonsäure (F: 148°).

## G. Heptacarbonsäure.

**2.3.3.4.4-Pentamethylsäure-hexandisäure, Butan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma,\gamma,\delta$ -heptacarbonsäure**  $C_{11}H_{10}O_{14} = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_5 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ .

**Heptaäthylester**  $C_{25}H_{38}O_{14} = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_5 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Natrium-Propan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma$ -pentacarbonsäureester und Chlormalonsäureester (BISCHOFF, *B.* 21, 2116). —  $Kp_{130}$ : 280–285° (Zers.).

$\alpha$ -Chlor-butan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma,\gamma,\delta$ -heptacarbonsäure-heptaäthylester  $C_{25}H_{37}O_{14}Cl = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_5 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CCl(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Butan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma,\gamma,\delta$ -heptacarbonsäureester und Chlor (BISCHOFF, *B.* 21, 2116). — Öl.  $D_{25}^{20}$ : 1,169.

## H. Oktacarbonsäure.

**Tetramethylmethan-oktacarbonsäure**  $C_{13}H_{12}O_{16} = C[CH(CO_2H)_2]_4$ . B. Der Oktaäthylester entsteht beim Kochen von 32 g Malonsäureester, vermischt mit der Lösung von 4,6 g Natrium in 78 g absolutem Alkohol, mit 3,9 g Tetrachlorkohlenstoff (CHABRIE, *Bl.* [3] 7, 19). —  $K_2C_{13}H_8O_{16}$ . Amorph.

**Oktaäthylester**  $C_{28}H_{44}O_{16} = C[CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2]_4$ . B. S. bei der Säure. — Dickflüssig.

## I. Dekacarbonsäure.

**3.3.4.4.5.5.6.6-Oktamethylsäure-octandisäure, Hexan- $\alpha,\beta,\beta,\gamma,\gamma,\delta,\delta,\epsilon,\epsilon,\zeta$ -deka-carbonsäure**  $C_{16}H_{14}O_{20} = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Dekaäthylester**  $C_{36}H_{54}O_{20} = C_2H_5(CO_2 \cdot C_2H_5)_{10}$ . B. Aus  $\alpha$ -Chlor-propan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma$ -pentacarbonsäureester und Natriumpropan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma$ -pentacarbonsäureester (BISCHOFF, *B.* 21, 2115). — Öl.

## K. Tetradekacarbonsäure.

**3.3.4.4.5.5.6.6.7.7.8.8-Dodekamethylsäure-decandisäure, Octan- $\alpha,\beta,\beta,\gamma,\gamma,\delta,\delta,\epsilon,\epsilon,\zeta,\eta,\eta,\theta$ -tetradekacarbonsäure**  $C_{22}H_{18}O_{28} = HO_2C \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Tetradekaäthylester**  $C_{56}H_{74}O_{28} = C_2H_5(CO_2 \cdot C_2H_5)_{14}$ . B. Aus Natrium-Butan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma,\gamma,\delta$ -heptacarbonsäureester und  $\alpha$ -Chlor-butan- $\alpha,\alpha,\beta,\beta,\gamma,\gamma,\delta$ -heptacarbonsäureester (BISCHOFF, *B.* 21, 2116). — Öl.

# Register für den zweiten Band.

*Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.*

## A.

- |  |  |  |
|--|--|--|
| <p>             Aceonitsäure 214.<br/>             Acet- s. auch Aceto-, Acetyl- und Äthanoyl-.<br/>             Acetamid 175.<br/>             Acetamidbromid 182.<br/>             Acetamidin 185.<br/>             Acetamid-jodid 182.<br/>             — oxim 188.<br/>             Acetaminomethylenacetyl-aceton 180.<br/>             Acetanhydrid 166.<br/>             Acetate 106, 124.<br/>             Acetatochrombase 118.<br/>             Acet-bromamid 181.<br/>             — chloramid 181.<br/>             — dibromamid 182.<br/>             — hydrazid 191.<br/>             — hydroxamsäure 187.<br/>             Acethydroxim-säure 187.<br/>             — säurechlorid 188.<br/>             Acetimino-äthyläther 182.<br/>             — chloräthyläther 183.<br/>             Acetindi-myristin 367.<br/>             — palmitin 373.<br/>             — stearin 382.<br/>             Acet-jodamid 182.<br/>             — nitrolsäure 189.<br/>             — nitrosolsäure 189.<br/>             Aceto- s. auch Acet-, Acetyl- und Äthanoyl-.<br/>             Acetobrom-arabinose 158.<br/>             — galaktose 165.<br/>             — glykose 162.<br/>             Acetochlor-arabinose 158.<br/>             — galaktose 165.<br/>             — glykose 161.<br/>             — hydrose 161.<br/>             Acetodi-bromglykose 163.<br/>             — butyrin 273.<br/>             — myristin 367.<br/>             — palmitin 373.<br/>             — phosphorige Säure 171.<br/>             — stearin 382.<br/>             Acetoin-acetat 155.<br/>             — formiat 24.<br/>             Acetol-acetat 155.<br/>             — butyrat 274.<br/>             — formiat 24.         </p> | <p>             Acetol-myristinat 367.<br/>             — propionat 242.<br/>             — stearat 384.<br/>             Aceton-acetylhydrazon 191.<br/>             — cyanacetylhydrazon 592.<br/>             Acetonitril 183.<br/>             Acetonitro-galaktose 164.<br/>             — glykose 161.<br/>             Acetonitrose 161.<br/>             Acetonyl-capronat 324.<br/>             — formiat 24.<br/>             Acetopropylacetat 156.<br/>             Acetoxy-aceton 155.<br/>             — acetoxim 155.<br/>             — acetylaceton 157.<br/>             — amidoxim 189.<br/>             — butyraldehyd 155.<br/>             — diisopropylketon 156.<br/>             — isovaleroxyäthan 314.<br/>             — mesityloxyd 157.<br/>             — orthoisobuttersäuretri-chlorid 131.<br/>             — pivalinsäureäthylketon 156.<br/>             — propionaldehyd 155.<br/>             Acetpersäure 169.<br/>             Acetyl (Radikal) 3.<br/>             Acetyl- s. auch Acet-, Aceto- und Äthanoyl-.<br/>             Acetyl-acetamidinsulfonsäure 186.<br/>             — bromid 174.<br/>             — chloracetamid 200.<br/>             — chloralimid 179.<br/>             — chlorid 173.<br/>             — chromsäure 170.<br/>             — cyanacetylhydrazin 591.<br/>             — cyanformamidoxim 556.<br/>             Acetylen-carbonsäure 477.<br/>             — dicarbonsäure 801.<br/>             — tetracarbonsäure 857.<br/>             Acetyl-fluorid 172.<br/>             — gruppen, Bestimmung 106.<br/>             — haloide 172.<br/>             — hydroxylamin 187.<br/>             Acetylierung 168.<br/>             Acetyl-isobutyramid 293.<br/>             — jodid 174.<br/>             — kieselensäuretriäthylester 172.         </p> | <p>             Acetyl-nitrat 171.<br/>             — nitrit 170.<br/>             — oxamidsäureäthylester 545.<br/>             — palmitinsäurehydrazid 375.<br/>             — palmitoylhydrazin 375.<br/>             — peroxyd 170.<br/>             — phosphorige Säure 171.<br/>             — propionamid 244.<br/>             — pyrophosphorige Säure 171.<br/>             — pyrophosphorsäure 172.<br/>             — rhamnose 158.<br/>             — schwefelsäure 170.<br/>             — superoxyd 170.<br/>             — wasserstoffsperoxyd 169.<br/>             Achilleasäure 849.<br/>             aci-Amide (Definition) 4.<br/>             Acidum aceticum 96.<br/>             — formicicum 8.<br/>             — succinicum 601.<br/>             Aconitsäure 849.<br/>             Acrylkolloid 257, 403.<br/>             Acrylsäure 397; Substitutionsprodukte der — 400.<br/>             Acrylsäure-amid 400.<br/>             — chlorid 400.<br/>             — nitril 400.<br/>             Acyl-peroxyde (Definition) 3.<br/>             — radikale (Definition) 3.<br/>             Adipinsäure 649.<br/>             Adipinsäure-amid 653.<br/>             — diamid 653.<br/>             — dichlorid 653.<br/>             — dinitril 653.<br/>             — nitril 653.<br/>             Äthan-amid 175.<br/>             — amidin 185.<br/>             — amidoxim 188.<br/>             — amidoximsäure 556.<br/>             — amidsäure 543.<br/>             — carbithiosäure 284.<br/>             — carbonsäure 234.<br/>             — diamid 545.<br/>             — diamidin 554.<br/>             — diamidoxim 557.<br/>             — dicarbonsäure 601, 627.<br/>             — dihydroxamsäure 555.<br/>             — dinitril 549.         </p> |
|--|--|--|

- Äthan-disäure** 502.  
 — hexacarbonsäure 883.  
 — mercarbid 562.  
 — nitril 183.  
**Äthanoyl (Radikal)** 3.  
**Äthanoyl-** s. auch Acet-, Aceto- und Acetyl-.  
**Äthanoyl-bromid** 174.  
 — chlorid 173.  
 — fluorid 172.  
 — jodid 174.  
**Äthan-säure** 96.  
 — säurehydroxamsäure 554.  
**Äthantetracarbon-säure** 857.  
 — säuretetraamid 859.  
**Äthanthiolsäure** 230.  
**Äthanthiolsäure-äthylester** 232.  
 — methylester 231.  
 — propylester 232.  
**Äthan-thioltionsäure** 233.  
 — thionsäure 230.  
 — thionsäureäthylester 232.  
 — tricarbonsäure 812, 814.  
**Äthenyl-amidin** 185.  
 — amidoxim 188.  
**Äthoxalyl-chlorid** 541.  
 — oxamäthan 545.  
**Äthoxy-bisacetoxyisobutyraldehyd** 157.  
 — ferridiacetat 122.  
**Äthyl-acetat** 125.  
 — acetylencarbonsäure 481.  
 — acrylsäure 426, 428.  
 — adipinsäure 696.  
 — ätherisonitrobromessigsäureamid 558.  
 — äthylencarbonsäure 428.  
 — äthylidenbernsteinsäure 794.  
 — äthylsäurehexansäure 725.  
**Äthylallyl-bernsteinsäure** 798.  
 — carbinacetat 138.  
 — carbinpropionat 241.  
 — carboxybernsteinsäure 857.  
 — essigsäure 447.  
 — malonsäure 793.  
**Äthyl-azaurolsäure** 192.  
 — bernsteinsäure 660.  
 — brommalonsäure 646.  
 — brompropylessigsäure 344.  
 — butandicarbonsäure 703.  
 — butantricarbonsäure 836.  
 — butylcarbinbutyrat 272.  
 — butylencarbonsäure 447.  
 — butylendicarbonsäure 795.  
 — butylessigsäure 349.  
 — butylmalonsäure 712.  
 — butyrat 270.  
 — capronat 323.  
 — capronsäure 349.  
 — capronsäureamid 350.  
**Äthylcarboxy-aconitsäure** 879.  
 — adipinsäure 831.  
**Äthylcarboxy-bernsteinsäure** 822.  
 — glutaconsäure 855.  
 — glutarsäure 826.  
 — pimelinsäure 840.  
 — tricarballylsäure 867.  
**Äthyl-chinovosidtriacetat** 158.  
 — chloracetat 197.  
 — chlormalonsäure 646.  
 — citrabrombrenzweinsäure 675.  
 — citraconsäure 783.  
 — crotonat 411.  
 — crotonsäure 439, 440.  
**Äthylcrotonsäure-amid** 441.  
 — hydrobromid 334.  
 — nitril 441.  
**Äthylecyan-bernsteinsäuredi-äthylester** 822.  
 — glutaconsäurediäthylester 855.  
**Äthylecyanid** 245.  
**Äthylecyan-malonsäurediäthylester** 818.  
 — tricarballylsäuretriäthylester 867.  
**Äthyldicarboxy-bernsteinsäure** 865.  
 — glutaconsäure 879.  
 — glutarsäure 867.  
**Äthyldiiso-amylorthoformiat** 22.  
 — butylorthoformiat 22.  
**Äthyldimethylsäurepentandisäure** 867.  
**Äthyldimethylsäurepentansäure** 836.  
**Äthyldipropyl-carbinacetat** 135.  
 — orthoformiat 21.  
**Äthylen-acetatbutyrat** 272.  
 — acetatisovalerianat 313.  
 — carbonsäure 397.  
**Äthylendi-acetat** 142.  
 — butyrat 272.  
 — carbonsäure 737.  
 — cyanid 615.  
 — formiat 23.  
 — isovalerianat 313.  
 — laurinat 361.  
 — malonsäure 862.  
 — myristinat 366.  
 — palmitat 373.  
 — propionat 242.  
 — stearat 380.  
**Äthylenglykol-acetonitrat** 142.  
 — chloräthylätherformiat 23.  
 — nitratacetate 142.  
**Äthylen-oxalat, polymeres** 538.  
 — tetracarbonsäure 874.  
 — tricarbonsäure 848.  
**Äthyl-essigsäure** 264.  
 — formiat 19.  
 — fumarsäure 779.  
 — glutaconsäure 783.  
**Äthyl-glutarat** 633.  
 — glutarsäure 676.  
 — heptensäure 453.  
 — heptyloxalat 540.  
 — hexylcarbinacetat 135.  
 — hexylendicarbonsäure 799.  
**Äthyliden-acetatbutyrat** 273.  
 — acetatisovalerianat 314.  
 — acetopropionat 242.  
 — adipinsäure 789.  
 — bernsteinsäure 779.  
 — bisacetamid 179.  
 — buttersäure 435.  
 — cyanessigsäure 773.  
 — diacetat 152.  
 — dibutyrtat 273.  
 — diessigsäure 659.  
 — diglutaconsäure 880.  
 — diisovalerianat 314.  
 — dimalonsäure 865.  
 — dioxamid 546.  
 — essigsäure 408.  
 — glutaconsäure 806.  
 — glutarsäure 783.  
**Äthylidenglykol-acetatpropionat** 242.  
 — äthylätheracetat 152.  
 — diacetat 152.  
 — dipropionat 242.  
**Äthyliden-malonsäure** 772.  
 — malonsäurediäthylester 773.  
 — malonsäurenitril 773.  
 — propionsäure 426, 428.  
**Äthylisoamyl-carbinacetat** 135.  
 — carboxybernsteinsäure 846.  
**Äthylisobutyl-acetylchlorid** 351.  
 — bromacetylchlorid 351.  
 — bromessigsäureäthylester 351.  
 — carbinacetat 134.  
 — carboxybernsteinsäure 846.  
 — essigsäure 351.  
**Äthyliso-butyrat** 291.  
 — crotonat 414.  
**Äthylisopropyl-bernsteinsäure** 716.  
 — bromessigsäureäthylester 345.  
 — carbinacetat 133.  
 — carboxybernsteinsäure 842, 843.  
 — cyanessigsäureäthylester 706.  
 — essigsäure 345.  
 — malonsäure 705.  
**Äthyl-isovalerianat** 312.  
 — isovaleriansäure 345.  
 — isuretin 92.  
 — itabrombrenzweinsäure 675.  
 — itaconsäure 783, 785.

**Äthyl-itadibrombrenzweinsäure** 676.  
 — **maleinsäure** 778.  
 — **malonsäure** 643.  
**Äthylmalonsäure-äthylesteramid** 645.  
 — **äthylesterchlorid** 645.  
 — **amidnitril** 645.  
 — **diamid** 645.  
 — **dichlorid** 645.  
 — **dihydrazid** 646.  
 — **dinitril** 646.  
 — **nitril** 645.  
**Äthyl-malonylchlorid** 645.  
 — **mesaconsäure** 782.  
**Äthylmethylsäure-heptensäure** 799.  
 — **pentan** 352.  
 — **pentansäure** 703.  
 — **pentensäure** 795.  
**Äthyl-nitrolsäure** 189.  
 — **nitrosolsäure** 189.  
 — **nonansäure** 359.  
 — **octanecarbonsäure** 359.  
 — **oxalat** 535.  
 — **oxalhydroximsäurechlorid** 556.  
 — **oxalsäure** 535.  
**Äthylloxalsäure-anhydrid** 541.  
 — **chlorid** 541.  
**Äthyl-oxyazaurolsäure** 193.  
 — **pelargonsäure** 359.  
 — **pentanecarbonsäure** 352.  
 — **pentandisäure** 676.  
 — **pentansäure** 344.  
 — **pentensäure** 447.  
 — **pimelinsäure** 709.  
 — **propandicarbonsäure** 676.  
 — **propanetetracarbonsäure** 867.  
 — **propenylcarbinacetat** 138.  
 — **propionsäure** 481.  
 — **propionat** 240.  
**Äthylpropyl-acrylsäure** 452.  
 — **acrylsäuredibromid** 350.  
 — **bernsteinsäure** 712.  
 — **bromessigsäure** 344.  
 — **carbinacetat** 133.  
 — **carboxybernsteinsäure** 842.  
 — **cyanacetamid** 701.  
 — **cyanessigsäureäthylester** 701.  
 — **essigsäure** 344.  
 — **glutarsäure** 725.  
 — **malonsäure** 701.  
 — **propandicarbonsäure** 725.  
**Äthylsäure (Radikal)** 3.  
**Äthylsäure-heptan** 355.  
 — **heptandisäure** 840.  
 — **hexensäure** 790.  
 — **nonansäure** 727.  
 — **nonennitril** 801.  
 — **pentandisäure** 820.  
**Äthyl-sorbinsäure** 489.  
 — **tricarbalylsäure** 826.

**Äthyl-valerianat** 301.  
 — **valeriansäure** 344.  
 — **vinylcarbinacetat** 137.  
**Age, Carbonsäure aus** 364.  
**Aldolacetat** 155.  
**Allentricarbonsäure** 857.  
**Allo-chlorcrotonsäure** 415.  
 — **crotonsäure** 412.  
 — **dibrombernsteinsäure** 625.  
 — **dichlorbernsteinsäure** 619.  
**Allyl-acetat** 136.  
 — **alkoholdicyanid** 554.  
 — **bernsteinsäure** 784.  
 — **butyrat** 272.  
 — **carbinacetat** 137.  
 — **carboxybernsteinsäure** 855.  
 — **cyanbernsteinsäureäthylester** 855.  
 — **cyanessigsäureäthylester** 776.  
 — **cyanessigsäureamid** 776.  
 — **cyanid** 408.  
 — **cyanidallylalkoholat** 408.  
**Allylendicarbonsäure** 803.  
**Allyl-essigsäure** 425.  
 — **formiat** 23.  
**Allylidendiacetat** 154.  
**Allyl-isobutylcarbinpropionat** 241.  
 — **isobutytrat** 292.  
 — **isopropylcarbinpropionat** 241.  
 — **malonsäure** 776.  
 — **malonsäuredinitril** 777.  
 — **nitrolsäure** 400.  
 — **propionat** 241.  
 — **propionsäure** 434.  
**Ameisen-essigsäureanhydrid** 165.  
 — **säure** 8.  
**Ameisensäure-amid** 26.  
 — **dichloräthylester** 174.  
 — **imidbromid** 29.  
 — **imidchlorid** 29.  
 — **imidjodid** 29.  
 — **malonsäureanhydrid** 581.  
 — **oxymethylamid** 27.  
 — **trichloroxyäthylamid** 27.  
**Ameisenspirit** 13.  
**Amidhalogenide (Definition)** 4.  
**Amidine (Definition)** 4.  
**Amidoxime (Definition)** 4.  
**Amidsäuren (Definition)** 4.  
**Aminomethandisulfonsäure** 29.  
**Ammoniumcyanid** 40.  
**Amyl- s. auch Pentyl-.**  
**Amyl-acetat** 131, 132.  
 — **acrylsäure** 450.  
 — **acrylsäurenitril** 450.  
 — **butyrat** 271.  
**Amylen-carbonsäure** 434, 435, 437, 438, 439.  
 — **dicarbonsäure** 782, 783, 784, 785, 787, 788.

**Amylen-pentacarbonsäure** 883.  
 — **tetracarbonsäure** 879.  
 — **tricarbonsäure** 854, 855, 856.  
**Amyl-essigsäure** 343, 344.  
 — **formiat** 22.  
 — **heptylälthylacetat** 136.  
 — **heptylessigsäure** 368.  
 — **hexylacrylsäure** 460.  
 — **hexylälthylacetat** 140.  
 — **isobutytrat** 291.  
 — **malonsäure** 695, 698, 703, 705.  
 — **propargylacetat** 140.  
 — **propionsäure** 487.  
 — **propionat** 241.  
**Ananasöl** 271.  
**Angelica-öl, Carbonsäure aus einer Oxsäure des** 370.  
 — **säure** 428.  
 — **säuredibromid** 308.  
 — **säurehydrojodid** 308.  
**Anhydro-diacetylacetamidin** 186.  
 — **trishydroxymercuriessigsäure** 561.  
**Antidiäthylbernsteinsäure** 702.  
**Antidimethyl-bernsteinsäure** 667.  
 — **pimelinsäure** 712.  
**Arabinose-bisacetamid** 180.  
 — **tetraacetat** 157.  
**Arachin-säure** 389.  
 — **säureamid** 390.  
 — **säurechlorid** 390.  
**Arsenigsäureessigsäureanhydrid** 172.  
**Arsentriacetat** 172.  
**Asellinsäure** 461.  
**Auricyanwasserstoff** 49.  
**Aurocyanwasserstoff** 48.  
**Axinsäure, Carbonsäure**  $C_{18}H_{30}O_2$  aus 461.  
**Azelain-amidsäure** 709.  
 — **säure** 707.  
**Azelainsäure-diamid** 709.  
 — **dinitril** 709.  
**Azidine (Definition)** 4.  
**Azido- s. auch Triazo-.**  
**Azido-butansäure** 287.  
 — **essigsäure** 229.  
 — **methylbutansäure** 318.  
 — **methylpropansäure** 299.  
 — **propansäure** 263.  
 — **propansäureäthylester** 264.  
**Azoxulmoxin** 553.  
**Azulminsäure** 553.  
**Azulmsäure** 553.

## B.

**Behenolsäure** 497.  
**Behenolsäureamid** 498.

- Behenolsäure-chlorid** 498.  
 — dibromid 476.  
 — dichlorid 476.  
 — dijodid 476.  
 — tetrachlorid 391.  
**Behen-säure** 391.  
 — säureamid 391.  
**Berlinerblau** 78.  
 —, ammoniakalisches 79.  
 —, lösliches 80.  
 —, unlösliches 78.  
**Berlinergrün** 86.  
**Bernstein-äthylestersäure** 609.  
 — äthylestersäureanhydrid 612.  
 — methylestersäure 608.  
 — säure 601.  
**Bernsteinsäure-äthylenester** 612.  
 — äthylesterchlorid 613.  
 — äthylesternitril 615.  
 — amid 613.  
 — amidnitril 615.  
 — bisamidjodid 615.  
 — bisamidoxim 617.  
 — bisiminoäthyläther 615.  
 — bisoxymethylamid 615.  
 — chlorid 613.  
 — diäthylester 609.  
 — diamid 614.  
 — diamidin 616.  
 — diazid 617.  
 — dichlorid 613.  
 — dihydrazid 617.  
 — dimethylester 609.  
 — dinitril 615.  
 — ester 609.  
 — glycerinester 612.  
 — hydroxylamid 616.  
 — nitril 615.  
**Bis-** s. auch **Di-**.  
**Bis-acetoxyäthyläther** 152.  
 — acetoxyethyläther 151.  
 — bromallylmalonsäuredi-äthylester 807.  
 — brompropionylamin 256.  
 — butyryloxyäthyläther 273.  
 — chloracetylperoxyd 199.  
 — chlormercurihydroxymercuriessigsäure 562.  
 — chlormethyläthylcarbinacetat 132.  
 — cyanacetylhydrazin 592.  
 — diacetoxytrimethylpentylphosphinsäure 157.  
 — dibromstearoylglycerinphosphorsäure 386.  
 — dichlormethyläther 25.  
 — dijodmethyllarsenigsäure 94.  
 — dijodstearoylglycerinphosphorsäure 388.  
 — formiminoäthyläther 29.  
 — formyloxyäthyläther 24.  
**Bis-isothioacetamidäthylen-äther** 233.  
 — methoäthylhexendisäure 801.  
 — oximinomethylhydrazin 93.  
 — oxydimercuriäthan 561.  
 — oxymethyläthylmalonsäurediamid 688.  
 — oxymethylsuccinamid 615.  
 — propionyloxyäthyläther 242.  
 — triazoessigsäureäthylester 230.  
**Bistrichlor-acetaminohexachloridiäthylamin** 211.  
 — acetylbistrichloräthyliden-triamin 211.  
 — acetylhydrazin 212.  
**Blau**, lösliches beständiges 80.  
 —, lösliches zersetzliches 80.  
 —, s. auch **Berlinerblau**, **TURNBULLS Blau**.  
**Blausäure** 29.  
 —, dimolekulare 28, 90.  
 —, Sesquihydrobromid der 90.  
 —, Sesquihydrochlorid der 90.  
 — -Rückstand 77.  
**Blei-essig** 117.  
 — zucker 115.  
**Blut-lauge** 33.  
 — laugensalz; gelbes 71.  
 — laugensalz, rotes 83.  
**Boletsäure** 737.  
**Borsäure-bernsteinsäureanhydrid** 613.  
 — buttersäureanhydrid 274.  
 — essigsäureanhydrid 172.  
 — isovaleriansäureanhydrid 314.  
 — stearinsäureanhydrid 384.  
**Bortriacetat** 172.  
**Brassidinsäure** 474.  
**Brassidinsäure-amid** 475.  
 — chlorid 475.  
 — dibromid 392.  
 — dichlorid 391.  
 — nitril 475.  
**Brassylsäure** 731.  
**Brassylsäure-diamid** 731.  
 — pelargonylamid 731.  
**Braunkalk** 99.  
**Brenz-citronensäure** 849.  
 — terebinsäure 438.  
 — terebinsäuredibromid 331.  
**Brenzweinsäure** 636, 637.  
 —, normale 631.  
 — äthylesternitril 640.  
 — amid 640.  
 — chlorid 640.  
 — nitril 640.  
**Brom-acetamid** 181, 216.  
 — acetimidbromid 216.  
 — acetonitril 216.  
**Brom-acetylbromid** 215.  
 — acetylchlorid 215.  
 — acrylsäure 402.  
 — adipinsäure 653.  
**Bromäthan-amid** 216.  
 — amidoxim 216.  
 — dicarbonsäure 620, 631.  
 — dicarbonsäurediäthylester 631.  
 — nitril 216.  
**Bromäthanoyl-bromid** 215.  
 — chlorid 215.  
**Brom-äthansäure** 213.  
 — äthenylamidoxim 216.  
**Bromäthyl-acetat** 128, 153.  
 — ätherisonitroessigsäureamid 558.  
 — bernsteinsäure 661.  
 — buttersäure 334.  
 — glutarsäure 676.  
**Bromäthylidenbisäthylsulfon** 234.  
**Bromäthyl-isobutylacetylchlorid** 351.  
 — isobutylessigsäureäthylester 351.  
 — isopropylessigsäureäthylester 345.  
 — malonsäure 646.  
 — propylessigsäure 344.  
 — valeriansäureäthylester 344.  
**Bromal-acetamid** 179.  
 — äthylenglykolmonoacetat 142.  
**Brom-allylacetat** 137.  
 — allylen, polymeres 420.  
 — allylmalonsäurediäthylester 777.  
 — angelicasäure 432.  
 — arachinsäure 390.  
 — behensäure 391.  
 — bernsteinsäure 620, 621.  
 — bisäthylsulfonäthan 234.  
 — brassidinsäure 475.  
 — brenzweinsäurediäthylester 641.  
**Brombrom-äthylglutarsäure** 676.  
 — isoamylbernsteinsäure 711.  
 — isoamylglutarsäure 722.  
**Brombrommethyl-äthylessigsäure** 308.  
 — buttersäure 308.  
 — dimethylbernsteinsäure 691.  
 — glutarsäure 657.  
 — propandisäure 631.  
**Brombrompropylbernsteinsäure** 676.  
**Brombutan-amidsäure** 621.  
 — dicarbonsäure 658.  
 — dicarbonsäurediäthylester 658.  
 — disäure 620.

- Brombutansäure 281, 283.  
 Brombuten-amid 419.  
 — nitril 408, 420.  
 — säure 408, 418, 419.  
 Brom-buttersäure 281, 283.  
 — butylmalonsäure 679.  
 — caprinsäure 356.  
 — capronsäure 325.  
 — caprylsäureäthylester 349.  
 — carboxyglutarsäuretri-  
 äthylester 815.  
 — cerotinsäure 395.  
 — citraconsäure 771.  
 — crotonsäure 418, 419.  
 — crotonsäureamid 419.  
 — crotonsäurenitril 420.  
 — cyanessigsäure 594.  
 — cyanessigsäureäthylester  
 594.  
 — decancarbonsäure 358.  
 — decansäure 356.  
 Bromdiäthyl-essigsäure 334.  
 — propionsäureäthylester 344.  
 Bromdi-hydromuconsäure  
 774, 775.  
 — isobutylessigsäureäthyl-  
 ester 358.  
 Bromdijod-acrylsäure 407.  
 — propensäure 407.  
 Bromdimethyl-acrylsäure 434.  
 — bernsteinsäure 663, 668.  
 — butancarbonsäure 346.  
 — butandisäure 663, 668.  
 — butansäure 336, 338.  
 — butansäureäthylester 337,  
 338.  
 — buttersäure 336, 338.  
 — buttersäureäthylester 337,  
 338.  
 — glutarsäureäthylester 685.  
 — glutarsäurediäthylester  
 677, 679, 685.  
 — glutarsäuredimethylester  
 685.  
 — pentansäure 346.  
 — propansäure 320.  
 — valeriansäure 346.  
 Bromdipropyl-acetamid 350.  
 — acetonitril 350.  
 — acetylbromid 350.  
 — essigsäure 350.  
 Bromdodecan-carbonsäure  
 364.  
 — säure 363.  
 Brom-dokosansäure 391.  
 — eikosansäure 390.  
 — erucasäure 474.  
 — essigester 214.  
 — essigsäure 213.  
 Bromessigsäure-anhydrid 215.  
 — pentabromäthylester 221.  
 — tetrabromäthylester 219.  
 Brom-fulminursäure 600.  
 — fumarsäure 745.  
 — glutarsäure 636.  
 Brom-glutarsäurediäthylester  
 636.  
 — heneikosancarbonsäure  
 391.  
 Bromheptadecan-carbonsäure  
 385.  
 — säure 377.  
 Bromheptan-carbonsäure 350.  
 — säure 341.  
 Bromhexadecan-carbonsäure  
 377.  
 — säure 376.  
 Bromhexan-carbonsäure 344.  
 — disäure 653.  
 — säure 325.  
 Brom-hexensäure 435, 436.  
 — hydrosorbinsäure 436.  
 Bromisoamyl-brombernstein-  
 säure 711.  
 — essigsäure 343.  
 — essigsäureäthylester 343.  
 — glutarsäure 722.  
 Bromiso-bernsteinsäure 631.  
 — bernsteinsäurediäthylester  
 631.  
 — buttersäure 295, 297.  
 Bromisobutyl-essigsäure 330.  
 — essigsäureäthylester 330.  
 — malonsäure 684.  
 Bromiso-butylamid 294.  
 — capronsäure 330.  
 — capronsäureäthylester 330.  
 — crotonsäure 419.  
 — octensäure 451.  
 — octylsäure 349.  
 Bromisopropyl-bernstein-  
 säure 681.  
 — malonsäure 669.  
 — pimelinsäureäthylester  
 723.  
 — pimelinsäurediäthylester  
 723.  
 — valeriansäureäthylester  
 352.  
 Brom-isovaleriansäure 316,  
 317.  
 — itaconsäure 763.  
 — jodacrylsäure 406.  
 — jodpropensäure 406.  
 — korksäure 694.  
 — laurinsäure 363.  
 — maleinsäure 754.  
 — malonsäure 594.  
 — melissinsäure 396.  
 — mesaconsäure 768.  
 — methacrylsäure 423.  
 Brommethan-disulfonsäure  
 26.  
 — oxim 91.  
 — tricarbonsäuretriäthylester  
 812.  
 Brommethyl-acetat 152.  
 — äthylbromessigsäure 308.  
 — äthylessigsäure 307.  
 — äthylpropionsäure 332.  
 Brommethyl-bromäthylessig-  
 säure 307.  
 — bromisobutylessigsäure  
 345.  
 — brommalonsäure 631.  
 — butandicarbonsäure 679,  
 681.  
 — butandisäure 641.  
 — butansäure 307, 316, 317.  
 — butensäure 432, 434.  
 — buttersäure 307.  
 — butylessigsäureäthylester  
 342.  
 Brommethylenbernsteinsäure  
 763.  
 Brommethyl-glutarsäure 656,  
 659.  
 — glutarsäurediäthylester  
 659.  
 — heptansäure 349.  
 — heptensäure 451.  
 Brommethylhexan-carbon-  
 säure 349.  
 — carbonsäureäthylester 351.  
 — carbonsäurechlorid 351.  
 — säure 343.  
 Brommethyl-hexylencarbon-  
 säure 451.  
 — isoamylbernsteinsäuredi-  
 äthylester 724.  
 — malonsäure 631.  
 — malonsäurediäthylester  
 631.  
 Brommethylmethylsäure-bu-  
 tansäure 669.  
 — hexansäure 701.  
 — hexensäure 792.  
 — octansäure 722.  
 — pentansäure 679, 681.  
 Brommethylpropionamid  
 256.  
 Brommethylpentan-disäure  
 656, 659.  
 — säure 327, 330, 332.  
 — säureäthylester 330.  
 Brommethyl-propandisäure  
 631.  
 — propansäure 295, 297.  
 — propensäure 423, 424.  
 — propylessigsäure 327.  
 Brommethylsäure-butansäure  
 646.  
 — butensäure 763.  
 — heptan 350.  
 — hexan 344.  
 — hexansäure 675, 676.  
 — pentan 334.  
 — pentansäure 658, 661.  
 Brommyristinsäure 368.  
 Bromnitro-acetamid 228.  
 — äthanamid 228.  
 — äthylacetat 129.  
 — essigsäuremethylester 227.  
 — isopropylacetat 130.

Bromnitro-malonsäuredi-  
 äthylester 600.  
 — malonsäurediamid 600.  
 — malonsäuredimethylester  
 600.  
 — propandiamid 600.  
 Brom-nonadecancarbonsäure  
 390.  
 — nonancarbonsäure 356.  
 — nonansäure 354.  
 — nonansäureäthylester 354.  
 — octadecansäure 385.  
 — octadecensäure 471.  
 — octancarbonsäure 354.  
 — octancarbonsäureäthyl-  
 ester 354.  
 — önanthsäure 341.  
 — oximinooessigsäureäthyl-  
 ester 556.  
 — oxymethylacetamid 216.  
 — oxymethylpropionsäure-  
 amid 256.  
 — palmitinsäure 376.  
 — pelargonsäure 354.  
 — pelargonsäureäthylester  
 354.  
 — pentadecancarbonsäure  
 376.  
 — pentadecansäure 369.  
 — pentadecylsäure 370.  
 — pentancarbonsäure 327,  
 334.  
 — pentandisäure 636.  
 — pentansäure 302, 303.  
 — pentensäure 427.  
 — pivalinsäure 320.  
 — propandicarbonsäure 641,  
 646.  
 — propandisäure 594.  
 — propansäure 253, 256.  
 — propargylacetat 140.  
 — propensäure 402.  
 — propinsäure 478.  
 — propiolsäure 478.  
 — propionamid 244, 256.  
 — propionsäure 253, 254, 256.  
 — propionsäureimidbromid  
 256.  
 — propylbernsteinsäure 675.  
 Brompropylenglykol-acetat  
 142.  
 — diacetat 142.  
 Brompropylmalon-säure 658.  
 — säurediäthylester 658.  
 Brom-stearinsäure 385.  
 — succinamidsäure 621.  
 — tetradecancarbonsäure 369.  
 — tetradecansäure 368.  
 — tetramethylkorksäure 730.  
 — tetramethyloctandisäure  
 730.  
 — tiglinsäure 432.  
 — tribromisohexylbernstein-  
 säure 722.  
 — tricarballysäure 817.

Brom-tricarballysäuretrime-  
 thylester 817.  
 — tridecancarbonsäure 368.  
 — tridecansäure 364.  
 Bromtrimethyl-bernsteinsäure  
 691.  
 — butandisäure 691.  
 — butansäure 346.  
 — butensäure 450.  
 — buttersäure 346.  
 — essigsäure 320.  
 — pentandisäurediäthylester  
 704.  
 Brom-valeriansäure 302, 303.  
 — vinylacetat 136.  
 — vinylessigsäure 408.  
 — vinylessigsäurenitril 408.  
 — undecancarbonsäure 363.  
 — undecansäure 358.  
 — undecensäure 459.  
 Buccocampher, Isopropylglu-  
 tarsäure aus — 698.  
 Butadien-carbonsäure 481.  
 — dicarbonsäure 803, 805.  
 Butadiindicarbonsäure 809.  
 Butan-amid 275.  
 — amidin 276.  
 — amidnitril 615.  
 — amidsäure 613.  
 — bisamidoxim 617.  
 — carbonsäure 299, 304.  
 — diamid 614.  
 — diamidin 616.  
 — dicarbonsäure 649, 655,  
 657, 660, 664, 665.  
 — dinitril 615.  
 — disäure 601.  
 — dithiolsäure 627.  
 — heptacarbonsäure 886.  
 — hexacarbonsäure 884.  
 — nitril 275.  
 Butanoyl (Radikal) 3.  
 Butanoyl-bromid 275.  
 — chlorid 274.  
 — jodid 275.  
 Butan-pentacarbonsäure 881.  
 — säure 264.  
 — säurehydroxamsäure 616.  
 — tetracarbonsäure 862, 863,  
 864, 865.  
 — thiolsäure 287.  
 — thiolthionsäure 287.  
 — thionsäure 287.  
 — tricarbonsäure 819, 820,  
 821, 822, 823.  
 Buten-amid 408.  
 — disäure 737.  
 — nitril 408.  
 — säure 407, 408.  
 Butin-amid 480.  
 — carbonsäure 481.  
 — dicarbonsäure 805.  
 — disäure 801.  
 Butinoylchlorid 480.  
 Butinsäure 479.

Buttersäure 264; Substitu-  
 tionsprodukte der — 276.  
 Buttersäure-amid 275.  
 — anhydrid 274.  
 — chlorid 274.  
 — hydrazid 276.  
 Butyl-acetat 130, 131.  
 — acetylen-carbonsäure 486.  
 — acrylsäure 444.  
 — äthylacetat 133.  
 — bernsteinsäure 695.  
 — butyrat 271.  
 Butylcarbin-acetat 132.  
 — butyrat 272.  
 — isobutytrat 291.  
 — propionat 241.  
 Butyl-carboxyglutarsäure 840.  
 — cyanglutarsäurediäthyl-  
 ester 840.  
 Butylen-carbonsäure 425, 426,  
 428.  
 — dicarbonsäure 773, 774,  
 775, 776, 778, 779, 780.  
 — hexacarbonsäure 885.  
 — pentacarbonsäure 882, 883.  
 — tetracarbonsäure 878, 879.  
 — tricarbonsäure 853.  
 Butyl-essigsäure 337.  
 — formiat 21.  
 — fumarsäure 789.  
 Butylidenmalonsäure 782.  
 Butyl-isobutylcarbinacetat  
 135.  
 — maleinsäure 789.  
 — malonsäure 673, 679.  
 — propiolsäure 486.  
 — propionat 241.  
 Butyr-amid 275.  
 — amidin 276.  
 — chloralacetamid 179.  
 — chloralformamid 28.  
 — hydroxamsäure 276.  
 — hydroximsäure 276.  
 — iminoisoamyläther 275.  
 — nitroisäure 276.  
 Butyrolacetat 156.  
 Butyronitril 275.  
 Butyryl (Radikal) 3.  
 Butyryl-bromid 275.  
 — chlorid 274.  
 — chromsäure 274.  
 — hydrazin 276.  
 — isobutyramid 293.  
 — isovaleramid 315.  
 — jodid 275.  
 — nitrat 274.  
 — peroxyd 274.  
 — superoxyd 274.

## C.

CADET'sche Flüssigkeit 104.  
 Camphersäure, Carbonsäure  
 $C_9H_{10}O_2$  aus — 355.  
 —, Dicarbonsäure  $C_9H_{10}O_4$   
 aus — 717.

Camphoron-amidsäureäthyl-  
ester 839.  
— säure 837, 839.  
— säurediamid 839.  
Caprinsäure 355.  
Caprinsäure-amid 356.  
— chlorid 356.  
— nitril 356.  
Capron-amid 324.  
— amidoxim 324.  
Capronitril 324.  
Capronsäure 321; Substitu-  
tionsprodukte der — 324.  
Capronsäure-amid 324.  
— anhydrid 324.  
— chlorid 324.  
— nitril 324.  
Capro(n)ylchlorid 324.  
Caproyl (Radikal) 3.  
Capryl- s. auch Octyl-  
Capryl-acetat 134.  
— säure 347.  
Caprylsäure-amid 349.  
— anhydrid 348.  
— chlorid 348.  
— nitril 349.  
Carbäthoxyacetiminoäthyl-  
äther 583.  
Carbohydrazimin 560.  
Carbonsäuren 1.  
— s. auch Monocarbonsäuren,  
Dicarbonsäuren usw.  
Carbonylferrocyanwasserstoff  
81.  
Carboxy- s. auch Methyl-  
säure.  
Carboxy-acetylmalonamid  
583.  
— aconitsäure 875, 876.  
— adipinsäure 819.  
— äthenylamidoxim 590.  
— äthylglutarsäure 827.  
— alkyle (Radikale) 3.  
— bernsteinsäure 812.  
— crotonsäure 772.  
— cyanglutaconsäuretriäthyl-  
ester 878.  
— glutaconsäure 848, 849.  
— glutarsäure 814, 815.  
Carboxyl (Radikal) 1.  
Carboxy-mesaconsäure 853.  
— pimelinsäure 824.  
— tricarballysäure 859, 861.  
Carnaubasäure 393.  
Cascarillsäure 460.  
Cerotinsäure 394.  
Cerotinsäure-amid 395.  
— chlorid 395.  
— nitril 395.  
Cerylacetat 136.  
Cetenglykoldiacetat 146.  
Cetyl-acetat 136.  
— butyrat 272.  
— cyanid 377.  
— malonamidsäure 735.

Cetyl-malonsäure 734.  
Chloracet-amid 181, 199.  
— bromamid 200.  
— chloramid 200.  
— hydroxamsäure 201.  
— imidechlorid 201.  
Chlor-acetolacetat 155.  
— acetonitril 201.  
Chloracetyl-bromacetamid  
216.  
— bromid 199.  
— chlorid 199.  
— chlorpropionamid 249.  
— dichloracetamid 205.  
— phosphamidsäuredichlorid  
201.  
— trichloracetamid 211.  
Chlor-acrylsäure 400, 401.  
— acrylsäurejodosochlorid  
405.  
— äthanamid 199.  
— äthandicarbonsäure 618,  
631.  
— äthannitril 201.  
— äthanoylchlorid 199.  
— äthansäure 194.  
— äthanthiolsäureäthylester  
233.  
— äthantricarbonsäuretri-  
äthylester 814.  
— äthenylamidoxim 201.  
— äthoxyäthylacetat 153.  
Chloräthyl-acetat 128, 152,  
197.  
— bernsteinsäurediäthylester  
660.  
— butyrat 274.  
— crotonsäure 441.  
Chlor-äthylencarbonsäure 400,  
401.  
— äthylidenbisäthylsulfon  
234.  
— äthylidenglykoläthyläther-  
acetat 153.  
Chloräthyl-isovalerianat 314.  
— malonsäure 646.  
— propionat 242.  
Chloral-acetamid 179.  
— äthylacetat 153.  
— amid 27.  
— dichloracetamid 205.  
— formamid 27.  
Chlorallylacetat 136.  
Chloraloxamäthan 544.  
Chlor-amylicrylsäuremethyl-  
ester 450.  
— bernsteinsäure 618, 619.  
— bisäthylsulfonäthan 234.  
— brassidinsäure 475.  
Chlorbrom-acetamid 217.  
— acetylphosphamidsäuredi-  
äthylester 217.  
— acrylsäure 403.  
— äthandicarbonsäure 622.  
— äthansäure 217.

Chlorbrom-äthylidenphosph-  
amidsäuredichlorid 216.  
— bernsteinsäure 622.  
— butandisäure 622.  
— butansäure 284.  
— buttersäure 284.  
— diacetamid 216.  
— essigsäure 217.  
— isopropylacetat 130.  
— jodacrylsäure 406.  
— jodpropensäure 406.  
— maleinsäure 756.  
— malonsäurediäthylester  
594.  
— malonsäuredimethylester  
594.  
— methansulfonsäure 26.  
— oxyacrylsäure 478.  
— propansäure 257.  
— propensäure 403.  
— propionitril, dimolekulares  
252.  
— propionsäure 257.  
Chlorbutan-dicarbonsäuredi-  
äthylester 656.  
— disäure 618.  
— heptacarbonsäurehepta-  
äthylester 886.  
— säure 276, 277, 278.  
— tetracarbonsäuretetra-  
äthylester 865.  
— tricarbonsäuretriäthyl-  
ester 822.  
Chlor-butensäure 414, 415,  
416, 418.  
— buttersäure 276, 277, 278.  
— butylacetat 131.  
— capronsäure 324.  
— capronsäurenitril 325.  
— caprylacetat 134.  
— caprylsäurenitril 349.  
— carboxyglutarsäuretri-  
äthylester 815.  
— chloräthylcrotonsäure-  
äthylester 441.  
— citraconsäure 771.  
— crotonsäure 414, 415, 418.  
— crotylacetat 137.  
— cyanessigsäureäthylester  
593.  
— diacetamid 200.  
— diäthoxyacetonitril 548.  
— diäthylglutaconsäuredi-  
äthylester 798.  
Chloridibrom-acetamid 220.  
— acetylfluorid 220.  
— acrylsäure 404.  
— äthansäure 220.  
— butansäure 286.  
— buttersäure 286.  
— essigsäure 220.  
— nitroäthylidenphosph-  
amidsäuredichlorid 228.  
— oxyäthylacetamid 179.  
— propensäure 404.

- Chlordi-hydromuonsäure 774.  
 — jodacrylsäure 407.  
 — jodpropensäure 407.  
 Chlordimethyl-acrylsäure 433.  
 — butansäure 442.  
 — buttersäureäthylester 336.  
 — dicarboxyglutarsäuretetra-  
 äthylester 868.  
 — glutarsäurediäthylester  
 677.  
 Chlordipropyl-dicarboxyglu-  
 tarsäuretetraäthylester  
 873.  
 — oxyacetonnitril 548.  
 Chlor-erucasäure 474.  
 — essigester 167.  
 — essigsäure 194.  
 — essigsäureanhydrid 199.  
 — essigsäurephosphid 201.  
 — formaldoxim 91.  
 — fulminursäure 600.  
 — fumaramidsäureäthylester  
 745.  
 — fumarsäure 744.  
 — fumarsäurejodoochlorid  
 747.  
 — glutaconsäure 760.  
 — glutarsäure 636.  
 — heptadecanecarbonsäure  
 385.  
 Chlorheptylencarbonsäure-  
 äthylester 451.  
 — methylester 450.  
 Chlor-hexadiensäure 485.  
 — hexannitril 325.  
 — hexansäure 324.  
 — hexylencarbonsäure 446.  
 Chloriso-amylacetat 154.  
 — bernsteinsäure 631.  
 — buttersäure 294.  
 — butylacetat 131.  
 — butylelessigsäure 330.  
 — butylelessigsäureäthylester  
 329.  
 — butylmalonsäurediäthyl-  
 ester 684.  
 — butyrylchlorid 295.  
 — capronsäure 330.  
 — capronsäureäthylester 329.  
 — crotonsäure 415, 416.  
 — hexylacetat 133.  
 — propylacetat 130.  
 — propylcrotonsäure 449.  
 — valeriansäure 316.  
 — valeroxyäthan 314.  
 Chloritaconsäure 763.  
 Chlorjod-acetamid 224.  
 — acrylsäure 405.  
 — äthanamid 224.  
 — äthandicarbonsäure 626.  
 — bernsteinsäure 626.  
 — butandisäure 626.  
 — fumarsäure 747.  
 Chlorjodooacrylsäure 405.  
 Chlor-jodpropensäure 405.  
 — maleinsäure 752.  
 — malonsäure 592.  
 — mesaconsäure 768.  
 — methacrylsäure 423.  
 Chlormethan-disulfonsäure 25.  
 — oxim 91.  
 Chlormethyl-acetat 152, 197.  
 — acrylsäure 423.  
 — äthylelessigsäure 306.  
 — butandisäure 640.  
 — butansäure 306, 316.  
 — butensäure 431, 432, 433.  
 — buttersäure 306.  
 — butyrat 273.  
 — cyanid 201.  
 Chlormethylenbernsteinsäure  
 763.  
 Chlormethyl-glutarsäuredi-  
 äthylester 656.  
 — isobutyryl 292.  
 — isovalerianat 314.  
 — malonsäure 631.  
 — methylsäurepenten 449.  
 Chlormethylolacetamid 200.  
 Chlormethyl-pentansäure 330.  
 — pentansäureäthylester 329.  
 — pentennitril 437.  
 — propandisäure 631.  
 — propansäure 294.  
 — propensäure 423.  
 — propionat 242.  
 Chlormethylsäure-butansäure  
 646.  
 — butensäure 763.  
 — hexen 446.  
 Chlormethyltricarballylsäure-  
 triäthylester 821.  
 Chlornitro-dicyanmethan 600.  
 — malonsäuredinitril 600.  
 — propandinitril 600.  
 Chlor-octadecansäure 385.  
 — octannitril 349.  
 Chloroximino-äthenylamid-  
 oxim 558.  
 — essigsäureäthylester 556.  
 Chlor-oxymethylacetamid  
 216.  
 — pentadiensäure 482.  
 — pentandisäure 636.  
 — pentansäure 302.  
 — pentendisäure 760.  
 — pentensäure 427.  
 Chlorpropan-dicarbonsäure  
 640, 646.  
 — disäure 592.  
 — pentacarbonsäurepenta-  
 äthylester 880.  
 — säure 248, 249.  
 — tricarbonsäuretriäthylester  
 819.  
 Chlor-propensäure 400, 401.  
 — propinsäure 478.  
 — propiolsäure 478.  
 — propionamid 249.  
 Chlor-propionitril 249, 250.  
 — propionsäure 248, 249.  
 Chlorpropyl-acetat 129.  
 — crotonsäure 446.  
 Chlorpropylen-dicarbonsäure  
 760, 763, 768, 771.  
 — diformiat 23.  
 — glykolacetat 142.  
 — glykoldiacetat 142.  
 Chlor-quartenylsäure 416.  
 — sorbinsäure 485.  
 — stearinsäure 385.  
 — tetracrylsäure 415.  
 Chlortribrom-äthylacetat 154.  
 — äthylidenphosphamid-  
 säuredichlorid 221.  
 — propansäure 260.  
 — propionsäure 260.  
 Chlortri-carballylsäuretrime-  
 thylester 817.  
 — methylcarbinacetat 131.  
 — methylcarboxyadipin-  
 säuretriäthylester 843.  
 — methylen glykolmono-  
 acetat 143.  
 — methylpentandisäuredi-  
 äthylester 704.  
 Chlorvalerian-säure 302.  
 — säureäthylester 302.  
 Chromi-cyanwasserstoff 50.  
 Chromo-diessigsäure 118.  
 — monoessigsäure 118.  
 Chromsäure-buttersäureanhy-  
 drid 274.  
 — essigsäureanhydrid 170.  
 Chromtetroxydcyanwasser-  
 stoffsäure 51.  
 Cimicinsäure 460.  
 Citra-brombrenzweinsäure  
 641.  
 — chlorbrenzweinsäure 640.  
 — consäure 768.  
 Citraconsäuredi-amid 771.  
 — chlorid 771.  
 Citraconylchlorid 771.  
 Citradi-brombrenzweinsäure  
 642.  
 — chlorbrenzweinsäure 640.  
 Citridinsäure 849.  
 Citronellhydroxamsäure 456.  
 Citronelliden-cyanessigsäure  
 808.  
 — essigsäure 494.  
 — malonsäure 808.  
 Citronellsäure 455.  
 Citronellsäure-amid 456.  
 — nitril 456.  
 Citronellyl-acetat 139.  
 — formiat 23.  
 — isovalerianat 313.  
 Citryliden-acetonitril 499.  
 — cyanessigsäure 809.  
 — essigsäure 499.  
 — malonsäure 809.  
 Coccerylalkoholdiacetat 146.

Convolvulin, Carbonsäure aus einer vom — herstammenden, Oxyssäure 370.  
 Crotaconsäure 772.  
 Crotaconsäure-dimethylester 772.  
 — nitril 773.  
 Crotonsäure 408, 412.  
 Crotonsäure-amid 412.  
 — anhydrid 411.  
 — chlorid 411.  
 — dibromid 284.  
 — dichlorid 279.  
 — hydrazid 412.  
 — nitril 412.  
 Crotonyl-chlorid 411.  
 — hydrazin 412.  
 — peroxyd 411.  
 Crotyl-acetat 137.  
 — formiat 23.  
 Crotyliden-diacetat 154.  
 — malonsäure 806.  
 Crotyl-isobutyrat 292.  
 — propionat 241.  
 Cyan 549.  
 Cyan-acetamid 589.  
 — acethydrazid 591.  
 — acetyl bromid 589.  
 — acetylchlorid 589.  
 — aconitsäuretriäthylester 876.  
 — äthenylamidoxim 591.  
 — äthylentricarbonsäuretriäthylester 875.  
 Cyanameisensäure-äthylester 547.  
 — allylester 548.  
 — amid 549.  
 — iminoäthyläther 549.  
 — iminoallyläther 549.  
 — iminomethyläther 549.  
 — isobutylester 548.  
 — methylester 547.  
 Cyan-arachinsäure 735.  
 — behensäure 736.  
 Cyanbernsteinsäure-diäthylester 813.  
 — dimethylester 813.  
 Cyanbutan-carbonsäure 656.  
 — carbonsäureäthylester 656.  
 Cyanbuttersäure 634, 645.  
 Cyanbuttersäure-äthylester 634, 640.  
 — amid 634.  
 Cyan-butylmalonsäure 825.  
 — butyramid 645.  
 — capronsäure 673.  
 — capronsäureamid 673.  
 — cerotinsäure 736.  
 — crotonsäure 773.  
 — crotonsäureäthylester 772.  
 — essigester 585.  
 — essigsäure 583.

Cyanessigsäure-äthylester 585.  
 — methylester 584.  
 Cyan-formamid 549.  
 — glutaconsäurediäthylester 849.  
 — glutarsäurediäthylester 814.  
 — hydrazin 560.  
 Cyanide 40.  
 Cyaniso-buttersäure 649.  
 — butyramid 649.  
 — valeriansäureäthylester 669.  
 — valeriansäureamid 669.  
 Cyan-kalium 41.  
 — kohlsäureäthylester 547.  
 Cyanmalonsäuredi-äthylester 811.  
 — methylester 811.  
 Cyan-methazonsäure 223.  
 — methylnitrolsäure 558.  
 — natrium 41.  
 — önanthsäure 696.  
 Cyanoforn 812.  
 Cyan-palmitinsäure 733.  
 — pentantricarbonsäuretriäthylester 866, 867.  
 — propionsäure 630.  
 Cyanpropionsäure-äthylester 615, 630.  
 — amid 615, 630.  
 Cyan-propylentricarbonsäuretriäthylester 876.  
 — propylmalonsäurediäthylester 819.  
 — schlamm 33.  
 — sorbinsäure 806.  
 — stearinsäure 735.  
 — thioformamid 564.  
 Cyantricarballylsäuretriäthylester 860, 862.  
 — methylester 862.  
 Cyan-valeramid 658.  
 — valeriansäure 653, 656, 658.  
 — wasserstoff 29.

## D.

Deca- s. auch Deka-.  
 Decan-amid 356.  
 — carbonsäure 358.  
 — dicarbonsäure 729.  
 — disäure 718.  
 — nitril 356.  
 Decanoylchlorid 356.  
 Decansäure 355.  
 Decatetrindisäure 810.  
 Decensäure 455.  
 Decin-carbonsäure 493.  
 — säure 491.  
 Decylacetat 135.  
 Decylen-carbonsäure 458, 459.  
 — säure 455.

Decylsäure 355.  
 Deka- s. auch Deka-.  
 Deka-carbonsäure 886.  
 — chlordiäthyläther 210.  
 Dekamethylen-dicarbonsäure 729.  
 — dicyanid 729.  
 Di- s. auch Bis-.  
 Diacet-amid 181.  
 — hydroxamsäure 188.  
 Diacetin 147.  
 Diacetopropiondiamid 247.  
 Diacetoxy-äthan 142.  
 — butan 143.  
 — diäthyläther 141.  
 — methylbutan 144.  
 — pentan 143.  
 Diacetyl disulfid 232.  
 Diacetyldicarbonsäure 809.  
 Diacetyl-glutarsäurebisamidoxim 635.  
 — glutarsäurediamid 634.  
 — glykose 158.  
 — hydrazin, asymm. 191.  
 — hydrazin, symm. 192.  
 — methylen-diamin 179.  
 — orthophosphorsäure 172.  
 — orthosalpetersäure 171.  
 — oxalhydrazid 560.  
 — peroxyd 170.  
 — sulfid 232.  
 Diäthyl-acetonitril 334.  
 — acrylsäure 446, 447.  
 — adipinsäure 722, 723.  
 — ätheroxal-dihydroxim-säurediäthylester 556.  
 — allylmalonsäure 799.  
 — bernsteinsäure 702.  
 — bromessigsäure 334.  
 — carbinacetat 131.  
 — carboxybernsteinsäure 835, 836.  
 — cyanacetamid 689.  
 — cyanacetiminoäthyläther 689.  
 — cyanacrylsäure 795.  
 — cyanbernsteinsäurediäthylester 835.  
 — cyanessigsäure 689.  
 — cyanessigsäureäthylester 689.  
 — dicarboxyadipinsäure 872.  
 — dicarboxybernsteinsäure 870.  
 — dicarboxyglutarsäure 871.  
 — dicarboxypimelinsäure 873.  
 — diformylmalonsäurediamid 688.  
 — dimethylsäurehexan 730.  
 — essigsäure 333.  
 — essigsäureoxymethylamid 334.

Diäthyl-glutaconsäure 798.  
 — glutarat 633.  
 — glutarsäure 713, 717.  
 — hexandicarbonsäure 730.  
 — isoomylcarbinacetat 135.  
 — maleinsäure 794.  
 — malonamid 688.  
 — malonamidsäure 687.  
 — malonamidsäureäthylester 688.  
 — malonat 573.  
 — malonitril 689.  
 — malonsäure 686.  
 — malonsäureanhydrid 687.  
 — malonsäurediamid 688.  
 — malonsäuredinitril 689.  
 — malonsäurenitrilimino-äthyläther 689.  
 — malonylchlorid 687.  
 — oxalat 535.  
 — pentandisäure 717.  
 — pimelinsäure 727.  
 — propandicarbonsäure 717.  
 — propionsäure 344.  
 — propylcarbinacetat 135.  
 — propylorthoformiat 21.  
 — succinat 609.  
 — tertiärbutylsulfonium-ferrocyanid 89.  
 Diallyl-buttersäure 492.  
 — carbinacetat 140.  
 — dicarboxyglutarsäure 880.  
 — essigsäure 489.  
 — malonsäure 807.  
 — oxalat 540.  
 Diamyloxalat 540.  
 Dianhydrohexakishydroxy-mercuriäthan 562.  
 Diarachin 390.  
 Dibrassidin 475.  
 Dibrom-acetamid 182, 219.  
 — acetanhydrid 215.  
 — acetonitril 219.  
 — acetyl bromid 219.  
 — acrylsäure 404.  
 — adipinsäure 653, 654, 655.  
 — adipinsäuredimethylester 653.  
 — äthanamid 219.  
 — äthanamidoxim 219.  
 — äthandicarbonsäure 623, 631.  
 — äthannitril 219.  
 — äthansäure 218.  
 — äthenylamidoxim 219.  
 — äthoxyacetamidphosphorsäureäthylester 545.  
 — äthoxyacetylphosphamid-säureäthylester 545.  
 — äthylacetat 129.  
 — äthylamin 182.  
 — äthylmalonsäure 646.  
 — äthylsäureheptan 355.

Dibrom-allylacetat 137.  
 — azelainsäure 709.  
 — behensäure 392.  
 — bernsteinsäure 623, 625.  
 — brommethylglutarsäure 657.  
 Dibrombutan-dicarbonsäure 658.  
 — dicarbonsäureäthylester 658.  
 — disäure 623.  
 — säure 284, 285.  
 — säureäthylester 285.  
 — tetracarbonsäuretetra-äthylester 862.  
 Dibrom-butensäure 420.  
 — buttersäure 284, 285.  
 — buttersäureäthylester 285.  
 — butyridenmalonsäurenitril 782.  
 — capronsäure 325.  
 — cerotinsäure 395.  
 — crotonsäure 420.  
 — cyanacetamid 595.  
 — decanarbonsäure 358.  
 — decandisäure 720.  
 — diacetamid 216.  
 — diacetoxybutan 143.  
 — dicarboxyadipinsäure-tetraäthylester 862.  
 — dicarboxyglutarsäuretetra-äthylester 861.  
 — dicarboxyglutarsäuretetra-methylester 861.  
 — dihydromuconsäureäthylester 775.  
 Dibromdimethyl-butancarbon-säure 346.  
 — butandisäure 669.  
 — butansäure 336, 338.  
 — buttersäure 336, 338.  
 — dimethylsäureundecan 733.  
 — dimethylsäureundecen 801.  
 — glutarsäure 678, 683, 685.  
 — glutarsäureäthylester 685.  
 — hexansäure 351.  
 — methylsäureheptan 357.  
 — pentandisäure 678, 683, 685.  
 — pentansäure 345.  
 Dibrom-dipropylpropionsäure 355.  
 — dokosansäure 392.  
 — dokosensäure 476.  
 — essigsäure 218.  
 — fumarsäure 747.  
 — glutarsäure 636.  
 — heneikosancarbonsäure 392.  
 — heptadecanarbonsäure 386.  
 — heptancarbonsäure 350.

Dibrom-heptandisäure 671, 672.  
 — hexadecansäure 376.  
 — hexandisäure 653, 654.  
 — hexansäure 325.  
 — hexensäure 436.  
 Dibromiso-amylobernstein-säure 711.  
 — amylessigsäure 343.  
 — bernsteinsäure 631.  
 — buttersäure 297.  
 — butylacetat 131.  
 — butylelessigsäure 331.  
 — capronsäure 331.  
 — crotonsäure 420.  
 — hexylacetat 133.  
 — octylsäure 349.  
 — propylacetat 130.  
 — propylpropionsäure 338.  
 — valeriansäure 318.  
 Dibrom-jodacrylsäure 406.  
 — jodpropionsäure 406.  
 — korksäure 694.  
 — korksäureäthylester 695.  
 — maleinsäure 756.  
 — malonsäure 594.  
 — melissinsäure 396.  
 — methacrylsäure 425.  
 — methansulfonsäure 26.  
 Dibrommethoxy-acetamid-phosphorsäuredimethyl-ester 545.  
 — acetylphosphamid-säuredimethyl-ester 545.  
 Dibrommethyl-adipinsäureäthylester 675.  
 — äthylsulfon 95.  
 — butandisäure 642, 643.  
 — butansäure 307, 308, 318.  
 — buttersäure 307.  
 — capronsäure 343.  
 — formamidin 90.  
 — glutarsäure 657, 659.  
 — heptancarbonsäure 354.  
 — heptansäure 349.  
 — hexancarbonsäure 349.  
 — hexansäure 343.  
 — isobutylelessigsäure 345.  
 — isopropylbuttersäure 351.  
 — malonsäure 631.  
 — methylsäureheptannitril 712.  
 — methylsäureheptansäure 711.  
 — methylsäureoctansäure 722.  
 — octansäure 354.  
 — pentancarbonsäure 343, 345.  
 — pentandisäure 657, 659.  
 — pentansäure 327, 331.  
 — propansäure 297.  
 — propensäure 425.

**Dibrommethylsäure-butan-**  
säure 646.  
— decansäure 727.  
— heptan 350.  
— hexansäure 676.  
— hexennitril 782.  
— pentan 335.  
— pentansäure 658, 661.  
**Dibrommyristolsäure** 494.  
**Dibromnitro-acetamid** 228.  
— acetonitril 228.  
— acetylphosphamidsäuredi-  
chlorid 228.  
— äthanamid 228.  
— essigsäureäthylester 228.  
**Dibrom-nonandicarbonssäure**  
727.  
— nonandisäure 709.  
— octadecansäure 386.  
— octadecansäure 462, 471.  
— oxybehensäure 476.  
— palmitinsäure 376.  
— pentadecanarbonssäure  
376.  
**Dibrompentan-carbonsäure**  
327, 335.  
— carbonsäureäthylester 335.  
— carbonsäureamid 335.  
— disäure 636.  
— säure 303.  
— tetracarbonssäuretetra-  
äthylester 866.  
**Dibrom-pentensäure** 427.  
— pimelinsäure 671, 672.  
— propandicarbonssäure 642,  
643, 646.  
— propandisäure 594.  
— propansäure 257, 258, 259.  
— propionsäure 404.  
— propionamid 245.  
— propionsäure 257, 258, 259.  
— propylacetat 130.  
— propylamin 245.  
— propylmalonsäure 658.  
— sebacinsäure 720.  
— stearinsäure 386.  
— succinamidsäure 625.  
— tetrakisäthylsulfonpropan  
601.  
— tetramethylenglykoldi-  
acetat 143.  
— tetramethylkorksäure 730.  
— tetramethyloctandisäure  
730.  
— tricarballylsäuretriäthyl-  
ester 817.  
**Dibromtrimethyl-butandi-**  
säure 691.  
— butansäure 346.  
— buttersäure 346.  
— glutarsäure 703, 704.  
— pentandisäure 704, 705.  
**Dibromundecansäure** 358.

**Dibromvaleriansäure** 303.  
**Dibutyl-carbinacetat** 135.  
— carbinformiat 22.  
— oxalat 540.  
**Dibutyramid** 275.  
**Dibutyryn** 273.  
**Dibutyryl** 272.  
**Dibutyryl-hydrazin** 276.  
— orthosalpetersäure 274.  
— peroxyd 274.  
**Dicapronamid** 324.  
**Dicapro(n)ylhydrazin** 324.  
**Dicarbäthoxydicyanglutar-**  
säuredimethylester 884.  
**Dicarbintetracarbonssäure** 874.  
**Dicarbomethoxydicyanglutar-**  
säurediäthylester 884.  
**Dicarbonssäuren** 501.  
—  $C_n H_{2n-2} O_4$  501.  
—  $C_n H_{2n-4} O_4$  737.  
—  $C_n H_{2n-6} O_4$  801.  
—  $C_n H_{2n-8} O_4$  809.  
—  $C_n H_{2n-10} O_4$  809.  
—  $C_n H_{2n-18} O_4$  810.  
**Dicarboxy-aconitsäure** 882.  
— adipinsäure 862, 863.  
— azelainsäure 871.  
— dicyanglutarssäuretetra-  
methylester 884.  
— glutarsäure 860.  
— korksäure 868.  
— pimelinsäure 865, 866.  
— tricarballylsäure 880.  
**Dicerotin** 395.  
**Dicetyl-adipinsäure** 736, 737.  
— dicarboxyadipinsäure 874.  
— essigsäure 397.  
— malonsäure 736.  
**Dichlor-acetamid** 205.  
— acetanhydrid 199.  
— acetimidbromid 205.  
— acetimidchlorid 205.  
— acetonitril 205, dimolekul-  
lares 206.  
— acetylchlorid 204.  
— acetylfluorid 204.  
— acetylphosphamidsäure-  
diäthylester 205.  
— acetylphosphamidsäuredi-  
chlorid 205.  
— acrylsäure 401.  
— adipinsäure 653.  
— äthanamid 205.  
— äthandicarbonssäure 619.  
— äthannitril 205.  
— äthanoylchlorid 204.  
— äthanoylfluorid 204.  
— äthansäure 202.  
— äthanthiolsäureäthylester  
233.  
— äthenylacetylamidoxim  
206.  
— äthenylamidoxim 206.

**Dichlor-äthoxyacetanitril** 548.  
— äthoxyacetylchlorid 543.  
— äthoxyessigsäureäthylester  
543.  
— äthylacetat 128, 153.  
— äthylendiacetat 155.  
— äthylenglykoldiacetat 155.  
— äthylidendiacetat 153.  
— äthylidenphosphamid-  
säuredichlorid 201.  
— behensäure 391.  
— bernsteinsäure 619.  
— bromacetamid 218.  
**Dichlorbromacetylphospha-**  
midsäure-diäthylester  
218.  
— dichlorid 218.  
— dimethylester 218.  
**Dichlorbrom-acrylsäure** 403.  
— äthanamid 218.  
— äthansäure 218.  
— äthylidenphosphamid-  
säuredichlorid 217  
— essigsäure 218.  
— orthoessigsäureäthylester-  
chloridbromid 218.  
— propansäure 257.  
— propensäure 403.  
— propionsäure 257.  
**Dichlor-butandisäure** 619.  
— butansäure 279, 280.  
— butensäure 418.  
— buttersäure 279, 280.  
— citraconsäure 771.  
— crotonsäure 418.  
— cyanacetamid 594.  
— diacetamid 200.  
— diäthylbernsteinsäure 703.  
— dibrompropansäure 259,  
260.  
— dibrompropionsäure 259,  
260.  
— dicarboxylglutarsäuretetra-  
methylester 861.  
— dimethylbernsteinsäure  
668.  
— dimethylbutandisäure 668.  
— dimethylsäurehexan 703.  
— dokosansäure 391.  
— dokosensäure 476.  
— essigsäure 202.  
**Dichloroessigsäure-anhydrid**  
204.  
— dichlormethylester 204.  
— imidbromid 205.  
— imidchlorid 205.  
— phosphid 206.  
**Dichlor-glycinäthylester** 546.  
— heneikosanarbonssäure  
391.  
— heptadecanarbonssäure  
385.

*Di- siehe auch Bis-*

- Dichlor-hexadiendisäure 804, 805.  
 — hexandisäure 653.  
 — isoamyl oxyessigsäureisoamylester 543.  
 — isobutyl oxyacetoneitril 549.  
 — isobutyl oxyessigsäureisoamylester 543.  
 — isocrotonsäure 418.  
 — isopropylacetat 130.  
 — isopropylformiat 21.  
 — itaconsäure 763.  
 — maleinsäure 753.  
 — maleinsäuretetrachloride 608.  
 — malonsäure 593.  
 — mesaconsäure 768.  
 — methacrylsäure 423.  
 — methansulfinsäure 25.  
 — methansulfonsäure 25.  
 — methoxyacetoneitril 548.  
 — methoxyessigsäuremethylester 542.  
 Dichlormethyl-butandisäuren 640, 641.  
 — formamidin 90.  
 — propensäure 423.  
 — propylmalonsäurediäthylester 678.  
 — säurebutensäure 763.  
 Dichlor-muconsäure 804, 805.  
 — nitroacetamid 227.  
 — nitroacetoneitril 227.  
 Dichlornitroacetylphosphamidsäure-diäthylester 227.  
 — dichlorid 227.  
 Dichlornitroäthan-amid 227.  
 — nitril 227.  
 Dichlor-octadecanocarbonsäure 385.  
 — orthoessigsäuretriäthylester 204.  
 — oxalsäuredimethylester 542.  
 — pentensäure 427.  
 — propandicarbonsäuren 640, 641.  
 — propandicarbonsäurediäthylester 649.  
 — propandisäure 593.  
 — propansäure 250, 252.  
 — propensäure 401.  
 — propionamid 251.  
 — propionitril 251, dimolekulares 252.  
 — propionsäure 250, 252.  
 — propionsäuredichloräthylester 250.  
 — propionylchlorid 251.  
 — propionylphosphamid-säuredichlorid 251.  
 — propylacetat 129.  
 Dichlor-propyloxyacetoneitril 549.  
 — propyloxyessigsäurepropylester 543.  
 — stearinsäure 385.  
 — thiopropionamid 264.  
 Dicon-säure 852.  
 — säurediäthylester 852.  
 Dicroton-säure 793.  
 — säurehydrobromid 701.  
 Dicrotonylperoxyd 411.  
 Dicyan 549.  
 Dicyan-aconitsäuretriäthylester 882.  
 — adipinsäurediäthylester 862.  
 — äthantetracarbonsäure-tetraäthylester 883.  
 — butan 653, 656.  
 — buttersäure 819.  
 — buttersäureäthylester 819.  
 Dicyanessigsäure-äthylester 811.  
 — iminoäthyläther 812.  
 — iminomethyläther 812.  
 — methylester 811.  
 Dicyanglutaconsäure-diäthylester 878.  
 — nitriliminoäthyläther 878.  
 Dicyan-glutarsäurediäthylester 861.  
 — heptantetracarbonsäure-tetraäthylester 885.  
 — isovaleriansäureäthylester 824.  
 — methazonsäure 223.  
 — pelargonsäure 844.  
 — pelargonsäureäthylester 844.  
 — pentan 689.  
 — propionsäureäthylester 813.  
 Dicyanvalerian-säure 820.  
 — säureäthylester 820.  
 — säureamid 820.  
 Didecylbernsteinsäure 736.  
 Dierucin 473.  
 Difluor-acetamid 194.  
 — acetylchlorid 194.  
 — äthansäure 193.  
 — äthylacetat 128.  
 — bromäthansäure 217.  
 — bromessigsäure 217.  
 — chloracetamid 202.  
 — chloracetylchlorid 202, polymeres 202.  
 — chloressigsäure 201.  
 — essigsäure 193.  
 Diformin 24.  
 Diformyl-diäthylmalonsäure-diamid 688.  
 — hydrazin, symm. 93.  
 Diheptylessigsäure 376.  
 Dihydro-campherphoron, Iso-propylglutarsäure aus — 698.  
 — camphersäure 725.  
 — camphoketon, Isopropylglutarsäure aus — 698.  
 — muconsäure 773, 774.  
 — piperylendicarbonsäure 782.  
 — pulegenon, Isopropylglutarsäure aus — 698.  
 Diiminooxalsäuredi-äthylester 547.  
 — methylester 547.  
 Diisoamyl-acetamid 364.  
 — carbinformiat 23.  
 — glutarsäure 733.  
 Diisoamylidenglutar-säure 808.  
 — säuredibromid 801.  
 — säuredihydrobromid 733.  
 — säuretetrabromid 733.  
 Diisoamyl-malonsäure 732.  
 — oxalat 540.  
 Diisobutyl-bernsteinsäure 730.  
 — carbinacetat 135.  
 — carbinformiat 23.  
 — carboxybernsteinsäure 847.  
 — cyanbernsteinsäurediäthylester 847.  
 — essigsäure 357.  
 — isoamylorthoformiat 22.  
 — malonsäure 729.  
 — oxalat 540.  
 — pimelinsäure 732.  
 Diiso-butylamid 293.  
 — butyryn 292.  
 — butyrylhydrazin 294.  
 Diisopropyl-bernsteinsäure 726.  
 — carbinacetat 134.  
 — carboxybernsteinsäure 846.  
 — carboxytricarballysäure 873.  
 — cyanbernsteinsäurediäthylester 846.  
 — cyantricarballysäuretriäthylester 873.  
 Diisopropyliden-bernsteinsäure 808.  
 — fumarsäuredihydrazid 744.  
 — propionsäureamid 491.  
 Diisopropyl-oxalat 539.  
 — pimelinsäure 732.  
 — tricarballysäure 847.  
 Diiso-valeramid 315.  
 — valerin 313.  
 — valeroxyläthan 314.  
 — valeryl 313.  
 Diisovaleryl-hydrazin 316.  
 — methylen-diamin 815.

Diisovalerylperoxyd 314.  
 Dijod-acetamid 225.  
 — acetanhydrid 223.  
 — acrylsäure 406.  
 — äthansäure 224.  
 — äthylamin 182.  
 — bernsteinsäureäthylester-  
 amid 626.  
 — butensäure 421.  
 — capronsäureamid 326.  
 — dokosensäure 476.  
 — essigsäure 224.  
 — fumarsäure 747.  
 — hexadecensäure 460.  
 — hexanamid 326.  
 — isobuttersäure 298.  
 — malonsäure 596.  
 — methylarsinsäure 94.  
 — octadecensäure 463, 471.  
 — pentansäure 304.  
 — propandisäure 596.  
 — propensäure 406.  
 — propylamin 245.  
 — succinamidsäureäthylester  
 626.  
 — valeriansäure 304.  
 Dilaurin 362.  
 Dilaurinmyristin 366.  
 Dilaurinoylhydrazin 363.  
 Dilaurinstearin 380, 381.  
 Dilaurylhydrazin 363.  
 Dimelissin 396.  
 Dimercuriessigsäure 560.  
 Dimethoxy-äthoxymethan  
 20.  
 — ferriacetat 123.  
 — propyloxymethan 21.  
 Dimethyl-aconitsäure 856.  
 — acrylsäure 428, 432.  
 — acrylsäurenitril 431.  
 — adipinsäure 696, 697, 698,  
 699, 700, 701.  
 — ätheroxaldihydroxim-  
 säuredimethylester 556.  
 — äthylacetonnitril 336.  
 Dimethyläthyl-acrylsäure 449.  
 — bernsteinsäure 704.  
 — carbinacetat 132.  
 — carbinpropionat 241.  
 — essigsäure 335.  
 — essigsäureamid 336.  
 — essigsäurechlorid 336.  
 — orthoformiat 20.  
 — säurepentandisäure 835.  
 — säurepentendisäure 856.  
 Dimethylallyl-acetat 137, 138.  
 — carbinacetat 138.  
 — carboxybernsteinsäure  
 857.  
 — malonsäure 792.  
 Dimethyl-amylen-carbonsäure  
 452, 453.  
 — ationsäure 785.

Dimethylbernsteinsäure 661,  
 665, 667.  
 Dimethylbernsteinsäure-di-  
 amid 668.  
 — dichlorid 663.  
 — dinitril 663.  
 Dimethylbrom-äthylessig-  
 säure 336.  
 — isopropenylessigsäure 450.  
 Dimethylbutan-amid 336,  
 338.  
 — carbonsäure 346.  
 — diamid 668.  
 — dicarbonsäure 700, 705,  
 706.  
 — dinitril 663.  
 — disäure 661, 665.  
 — nitril 336.  
 Dimethylbutanoylchlorid 336.  
 Dimethylbutan-säure 335,  
 337, 338.  
 — tetracarbonsäure 870.  
 — tricarbonsäure 835, 836,  
 837.  
 Dimethylbuten-disäure 780.  
 — säure 442, 443.  
 Dimethylbutter-säure 335,  
 337, 338.  
 — säureamid 338.  
 Dimethyl-butylencarbonsäure  
 448, 449, 450.  
 — capronsäure 351.  
 Dimethylcarboxy-aconitsäure  
 879.  
 — adipinsäure 832, 833, 834,  
 835.  
 — bernsteinsäure 823.  
 — glutaconsäure 855, 856.  
 — glutarsäure 827, 828, 829,  
 830.  
 — pimelinsäure 841.  
 — tricarballylsäure 867, 868.  
 Dimethyl-chloräthylessig-  
 säureäthylester 336.  
 — chlorvinylessigsäure 442.  
 — citraconsäure 788.  
 Dimethylcyan-acetamid 649.  
 — aconitsäuretriäthylester  
 879.  
 — acrylsäure 781.  
 — adipinsäureäthylester 832.  
 — adipinsäurediäthylester  
 832, 833.  
 — bernsteinsäure 823.  
 — bernsteinsäureäthylester  
 823.  
 — bernsteinsäurediäthylester  
 823.  
 — butantricarbonsäuretri-  
 äthylester 870.  
 — buttersäure 690.  
 — buttersäureäthylester 685.  
 — essigsäure 649.

Dimethyleyan-glutaconsäure-  
 diäthylester 856.  
 — glutarsäure 827.  
 — glutarsäureäthylester 829.  
 — glutarsäurediäthylester  
 827, 828, 829, 830.  
 — propionsäureäthylester  
 663.  
 — tricarballylsäuretriäthyl-  
 ester 867, 868.  
 Dimethyl-decadiensäure 494.  
 — decatriensäure 499.  
 — dibromäthylessigsäure 336.  
 — dibromisopropylcarbin-  
 acetat 134.  
 — dibrommethylsulfonium-  
 hydroxyd 95.  
 Dimethyl-dicarboxy-adipin-  
 säure 869, 870.  
 — bernsteinsäure 865.  
 — glutarsäure 867, 868.  
 — pimelinsäure 871.  
 Dimethyl-dichlormethyl-sul-  
 finhydroxyd 95.  
 — sulfoniumhydroxyd 95.  
 Dimethyl-dicyan-adipinsäure-  
 diäthylester 870.  
 — buttersäure 829.  
 — buttersäureäthylester 831.  
 — pimelinsäurediäthylester  
 871.  
 Dimethyl-dimethylsäure-  
 butandisäure 865.  
 — heptadien 808.  
 — heptan 728, 729.  
 — heptandisäure 871.  
 — heptansäure 845, 846.  
 — hexadien 808.  
 — hexan 726.  
 — hexandisäure 869, 870.  
 — hexansäure 842.  
 — hexensäure 857.  
 — nonan 732.  
 — octan 730.  
 — pentadecandisäure 874.  
 — pentandisäure 867, 868.  
 — pentansäure 839.  
 — pentendisäure 879.  
 — tridecandisäure 874.  
 — undecadien 808.  
 — undecan 732, 733.  
 — undecen 801.  
 Dimethyl-dodecansäure 368.  
 Dimethylenbernsteinsäure  
 805.  
 Dimethyl-essigsäure 288.  
 — fumarsäure 781.  
 — fumarsäurediamid 781.  
 — geraniumsäure 494.  
 — glutaconsäure 784, 787,  
 788.  
 — glutaramidsäure 684.  
 — glutarat 633.

- Dimethyl-glutarsäure 676,  
 678, 679, 681, 682, 684.  
 — heptadiencarbonsäure 491.  
 — heptadiendicarbonsäure  
 808.  
 — heptadiensäure 491.  
 — heptancarbonsäure 357.  
 — heptandicarbonsäure 728,  
 729.  
 — heptandisäure 711, 712.  
 — heptantetracarbonsäure  
 873.  
 — heptennitril 454.  
 — heptensäure 454.  
 — hexadiendicarbonsäure  
 808.  
 — hexadiensäure 489.  
 — hexandicarbonsäure 724,  
 726.  
 — hexandisäure 696, 697, 698,  
 699, 700.  
 — hexansäure 351.  
 — hexensäure 452, 453.  
 — hexylendicarbonsäure 800.  
 — hydrosorbinsäure 453.  
 Dimethylisocamyl-bernstein-  
 säure 728.  
 — carbinacetat 135.  
 — carboxybernsteinsäure  
 846.  
 — orthoformiat 22.  
 Dimethylisobutyl-bernstein-  
 säure 726.  
 — carboxybernsteinsäure  
 846.  
 — cyanbernsteinsäuredi-  
 äthylester 846.  
 Dimethylisopropenyl-carbin-  
 acetat 138.  
 — essigsäure 450.  
 Dimethylisopropyl-bernstein-  
 säure 717.  
 — carbinacetat 133.  
 — carboxybernsteinsäure  
 844.  
 — essigsäure 346.  
 — fulgensäure 808.  
 — trimethylenglykolisobuty-  
 rat 292.  
 Dimethylitaconsäure 786,  
 787.  
 — jodäthyllessigsäure 337.  
 — laurinsäure 368.  
 — laurinsäureamid 369.  
 — maleinsäure 780.  
 — maleinsäurediamid 781.  
 — malonat 572.  
 — malonsäure 647.  
 Dimethylmalonsäure-amid  
 648.  
 — amidnitril 649.  
 — chlorid 648.  
 — diamid 648.  
 Dimethylmalonsäure-di-  
 chlorid 648.  
 — dinitril 649.  
 — methylesteramid 648.  
 — methylesternitril 649.  
 — nitril 649.  
 Dimethyl-malonylchlorid 648.  
 — mesaconsäure 787.  
 — methylenbernsteinsäure  
 788.  
 Dimethylmethylsäure-butan-  
 disäure 823.  
 — butansäure 691.  
 — butensäure 788.  
 — decadiensäure 808.  
 — decatriensäure 809.  
 — heptan 357.  
 — heptandisäure 841.  
 — heptansäure 723, 724.  
 — hepten 457, 458.  
 — heptensäure 800.  
 — hexadien 491.  
 — hexadiensäure 807.  
 — hexandisäure 832, 833,  
 834, 835.  
 — hexansäure 715.  
 — nonadien 494.  
 — nonan 364.  
 — octan 359.  
 — octansäure 728.  
 — pentandisäure 827, 828,  
 829, 830.  
 — pentansäure 704, 705, 706.  
 — pentendisäure 855, 856.  
 — pentensäure 796.  
 Dimethyl-nonadiencarbon-  
 säure 494.  
 — nonadiendicarbonsäure  
 808.  
 — nonancarbonsäure 364.  
 — nonandicarbonsäure 732.  
 — nonantetracarbonsäure  
 873.  
 — nonatriendicarbonsäure  
 809.  
 — octadiensäure 491, 492.  
 — octanamid 357.  
 — octancarbonsäure 359.  
 — octandicarbonsäure 730.  
 — octansäure 357.  
 — octensäure 455, 456, 457.  
 — oxalat 534.  
 — pentadiendicarbonsäure  
 807.  
 — pentanamid 345.  
 — pentancarbonsäure 351.  
 — pentandicarbonsäure 712,  
 717.  
 — pentandisäure 676, 678,  
 681, 684.  
 — pentanoylchlorid 345.  
 — pentansäure 345, 346.  
 Dimethyl-pentantetracarbon-  
 säure 872.  
 — pentantricarbonsäure 841,  
 842, 843, 844.  
 — pentendisäure 784, 787,  
 788.  
 — pentennitrilsäure 787.  
 — pentensäure 448, 449.  
 — pentinsäure 486.  
 — pimelinsäure 711, 712.  
 Dimethylpropan-amidnitril  
 649.  
 — amidsäure 648.  
 — diamid 648.  
 — dicarbonsäure 684.  
 — dinitril 649.  
 — disäure 647.  
 — nitril 320.  
 — nitrilsäure 649.  
 — säure 319.  
 — tetracarbonsäure 868.  
 — tricarbonsäure 828.  
 Dimethylpropenylessigsäure  
 448.  
 Dimethylpropyl-bernstein-  
 säure 715.  
 — carbinacetat 133.  
 — essigsäure 345.  
 — essigsäureamid 345.  
 — orthoformiat 21.  
 Dimethylsäure-butadien 805.  
 — butandisäure 857.  
 — butansäure 818.  
 — butendisäure 874.  
 — decandisäure 872.  
 — dokosan 736.  
 — heptadecan 735.  
 — heptadien 807.  
 — heptan 712, 713.  
 — heptandisäure 865, 866.  
 — heptansäure 831, 832.  
 — hepten 798.  
 — hexan 701, 702.  
 — hexandisäure 862, 863.  
 — hexansäure 825, 826.  
 — hexatriakontan 736.  
 — hexen 793, 794.  
 — hexendisäure 878.  
 — hexensäure 855.  
 — nonan 727.  
 — nonandisäure 871.  
 — nonansäure 844.  
 — octan 722, 723.  
 — octandisäure 868.  
 — octansäure 840.  
 — pentan 686.  
 — pentandisäure 859, 860,  
 861.  
 — pentensäure 820, 822.  
 — penten 785.  
 — pentendisäure 875, 876.  
 — tritriakontan 736.  
 — undecan 732.

Dimethyl-sorbinsäure 489.  
 — succinat 609.  
 Dimethyltetramethylengly-  
 kol-acetat 144.  
 — diacetat 144.  
 Dimethyltetramethylsäure-  
 heptan 873.  
 — nonan 873.  
 — undecan 874.  
 • Dimethyl-tricarbaldehydsäure  
 827, 829, 830.  
 — tridecantetracarbonsäure  
 874.  
 — trimethylenglykoldiacetat  
 144.  
 — trimethylsäureheptan 847.  
 — trimethylsäurehexan 846.  
 — trimethylsäureoctan 847.  
 — undecadiendicarbonsäure  
 808.  
 — undecandicarbonsäure 732,  
 733.  
 — undecantetracarbonsäure  
 874.  
 — valeriansäure 345, 346.  
 Dimethylvinyllessig-säure 442.  
 — säuredibromid 336.  
 Dimolekulare Blausäure 28,  
 90.  
 Dimyricyloxalat 540.  
 Dimyristin 366.  
 Dinitro-acetonitril 228.  
 — äthannitril 228.  
 — äthantetracarbonsäure-  
 tetraäthylester 859.  
 — dimethylbuttersäure 337.  
 — essigsäureäthylester 228.  
 — propansäure 263.  
 — propionsäure 263.  
 Dinitroso-äthantetracarbonsäure-  
 tetraäthylester 859.  
 — diäthylbernsteinsäure-  
 diäthylester 703.  
 — dilactylsäureäthylester  
 255.  
 — dilactylsäuredimethylester  
 255.  
 — dimethylbernsteinsäure-  
 diäthylester 669.  
 Dibutyl-essigsäure 388.  
 — malonsäure 735.  
 Diönanthsäure 368, 369.  
 Diolein 468.  
 Dipalmitin 373.  
 Dipalmitin-olein 467.  
 — stearin 381.  
 Dipalmitoylhydrazin 375.  
 Dipropargyldicarbonsäure  
 810.  
 Dipropenylglykoldiacetat 146.  
 Dipropionamid 244.  
 Dipropionyl-hydrazin 247.  
 — orthosalpetersäure 243.

Dipropionylperoxyd 243.  
 Dipropyl-acetonitril 350.  
 — acrylsäure 454.  
 — acrylsäuredibromid 355.  
 — allylcarbinacetat 139.  
 — bernsteinsäure 723.  
 — bromacetamid 350.  
 — bromacetonitril 350.  
 — bromacetyl bromid 350.  
 — bromessigsäure 350.  
 — carbinacetat 134.  
 — carboxybernsteinsäure 844.  
 — cyanacetamid 714.  
 — cyanbernsteinsäure 844.  
 — cyanbernsteinsäure-  
 äthylester 845.  
 — cyanessigsäureäthylester  
 714.  
 — dicarboxyglutarsäure 873.  
 — dimethylsäureoctan 733.  
 — essigsäure 350.  
 — essigsäureamid 350.  
 — essigsäurenitril 350.  
 — glutarsäure 727.  
 — isoamylorthoformiat 22.  
 — malonitril 714.  
 — malonsäure 713.  
 — octandicarbonsäure 733.  
 — oxalat 539.  
 — pimelinsäure 732.  
 — propionsäure 355.  
 Distearin 381.  
 Distearin-elaidin 470.  
 — olein 467, 468.  
 Distearoylglycerinphosphor-  
 säure 383.  
 — säuredichlorid 383.  
 Dithio-azelaissäure 709.  
 — bernsteinsäure 627.  
 — buttersäure 287.  
 — essigsäure 233.  
 — isocaproensäure 331.  
 — isovaleriansäure 319.  
 — malonsäure 600.  
 — oxalsäure 565.  
 Dithiooxalsäure-diäthylester  
 565.  
 — diamid 565.  
 — diisoamylester 565.  
 — dimethylester 565.  
 — dipropylester 565.  
 Dithio-oxamid 565.  
 — propionsäure 264.  
 Diundecylcarbinacetat 136.  
 Divaleramid 301.  
 Divinylglykoldiacetat 146.  
 Dodeca- s. auch Dodeka-  
 decanamid 363.  
 Dodecan-amidin 363.  
 — amidoxim 363.  
 — carbonsäure 364.  
 — dicarbonsäure 732.  
 — disäure 729.

Dodecannitril 363.  
 Dodecanoylchlorid 363.  
 Dodecansäure 359.  
 Dodeceny-l-amidin 363.  
 — amidoxim 363.  
 Dodecinsäure 493.  
 Dodecylacetat 136.  
 Dodeka- s. auch Dodeca-  
 deka-chlorcerotinsäure 395.  
 — methylen-dicarbonsäure  
 732.  
 — methylsäuredecandisäure  
 886.  
 Döglingsäure 472.  
 Dokosan-amid 391.  
 — dicarbonsäure 736.  
 — säure 391.  
 Dekosensäure 472.  
 Dokosinsäure 497.  
 Dorschleberöl, Carbonsäure  
 $C_{16}H_{30}O_2$  aus — 461.  
 Dyslyt 770.

## E.

EDERsche Lösung 516.  
 Eikosan-amid 390.  
 — disäure 735.  
 Eikosanoylchlorid 390.  
 Eikosansäure 389.  
 Eikosensäure 472.  
 Eikosylmalonsäure 736.  
 Eisessig 99.  
 Eläostearin-säure 497.  
 — säurediozonid 497.  
 Elaidinsäure 469.  
 Elaidinsäure-amid 470.  
 — anhydrid 470.  
 — chlorid 470.  
 — dibromid 386.  
 — nitril 470.  
 — nitrosochlorid 470.  
 — ozonidperoxyd 470.  
 Elaidodi-stearin 470.  
 — stearinchlorojodid 388.  
 Elain 463.  
 Elainsäure 463.  
 Enneamethylenglykoldiacetat  
 145.  
 Equisetsäure 849.  
 Erucasäure 472.  
 Erucasäure-amid 474.  
 — anhydrid 474.  
 — dibromid 392.  
 — dichlorid 391.  
 Erythrendicarbonsäure 803.  
 Erythrittetraformiat 24.  
 Erythrol-diacetat 146.  
 — formiat 23.  
 Erythronitrolsäure Salze 190.  
 Erythrose-bisacetamid 180.  
 — triacetat 157.  
 Essig 98, 105.

Essig-äther 125.  
 — essenz 106.  
 — esternitrolsäure 558.  
 — gärung 96.  
 — säure 96; Substitutions-  
 produkte der — 193.  
 Essigsäure-amid 175.  
 — anhydrid 165, 166.  
 — arachinsäureanhydrid 390.  
 — bromid 174.  
 — buttersäureanhydrid 274.  
 — capronsäureanhydrid 324.  
 — chlorid 173.  
 — dichlormethylester 166.  
 — fluorid 172.  
 — hydrazid 191.  
 — isovaleriansäureanhydrid  
 314.  
 — jodid 174.  
 — thioessigsäureanhydrid  
 232.  
 Ester (Definition) 3.  
 Ester der Fettsäuren 6.  
 Estersäuren (Definition) 4.  
 Eston 114.  
 Eulyt 770.  
 Eymurrsalz 77.

## F.

Ferri-alkaliferrocyanide 77.  
 — cyankalium 83.  
 — cyanwasserstoff 82.  
 Ferre-cyanäthyl 246.  
 — cyankalium 71.  
 — cyanwasserstoff 69; Sulfo-  
 säure des — 69.  
 — ferrocyanwasserstoff 77.  
 Fettsäure-amide 7.  
 — anhydride 7.  
 — glycerinester 7.  
 — halogenide 7.  
 Fettsäuren 5, Definition 1.  
 Fettsäurenitrile 7.  
 Ficocerylsäure 364.  
 Flavonwasserstoff 564.  
 Flechtensäure 737.  
 Fluor-acetamid 193.  
 — äthansäure 193.  
 Fluorbrom-acetamid 217.  
 — acetylbromid 217.  
 — acetylchlorid 217.  
 — äthansäure 216.  
 — essigsäure 216.  
 Fluorchlorbrom-acetamid 217.  
 — acetylfluorid 217.  
 — äthansäure 217.  
 — essigsäure 217.  
 Fluordibrom-acetamid 220.  
 — acetylfluorid 220.  
 — äthansäure 220.  
 — essigsäure 220.  
 Fluordichlor-acetamid 206.  
 — acetylchlorid 206.  
 — acetylfluorid 206.

Fluordichlor-äthansäure 206.  
 — essigsäure 206.  
 Fluoressigsäure 193.  
 Fluorjod-acetamid 224.  
 — äthansäure 224.  
 — essigsäure 224.  
 Formaldehydbisacetoxy-  
 methylacetal 151.  
 Form-amid 26.  
 — amidin 90.  
 — amidoxim 91.  
 — amidoximäthyläther 92.  
 — amidoximmethyläther 92.  
 Formazyl-Verbindungen (Des-  
 finition) 4.  
 Form-eston 114.  
 — hydrazid 93.  
 — hydroxamsäure 90.  
 — hydroxamsäuremethyl-  
 ester 90.  
 — hydroximsäure 90.  
 Formiate 14.  
 Formicin 179.  
 Formimid-bromid 29.  
 — chlorid 29.  
 — halogenide 26.  
 — jodid 29.  
 Formimino-äther 26.  
 — äthyläther 28.  
 — isoamyläther 29.  
 — isobutyläther 29.  
 — methyläther 28.  
 — propyläther 29.  
 Formisobutyraldoltriacetat  
 156.  
 Formonitril 29.  
 Formoxyamidoxim 92.  
 Formurol 919.  
 Formyl (Radikal) 3.  
 Formyl-acetamid 180.  
 — bromidoxim 91.  
 — chloracetamid 200.  
 — chloridoxim 91.  
 — chloridoximmethyläther  
 91.  
 — dichlorhydrin 21.  
 — hydrazin 93.  
 — jodidoxim 91.  
 — orthoessigsäuredichlorid  
 174.  
 — propionamid 244.  
 Fructose-pentaacetat 165.  
 — tetraacetat 165.  
 Fulgensäure 805.  
 Fulminursäure 598.  
 Fumar-äthylestersäure 741.  
 — amid 743.  
 — amidsäure 743.  
 — amidsäuremethylester 743.  
 — säure 737.  
 Fumarsäure-amid 743.  
 — chlorid 743.  
 — diamid 743.  
 — dichlorid 743.  
 — dihydrazid 744.

Fumarsäure-methylesteramid  
 743.  
 — peroxyd 743.

## G.

Gadoleinsäure 472.  
 Gärungs-capronsäure 321.  
 — essigsäure 98.  
 Gaidinsäure 461.  
 Galaktose-pentaacetat 164.  
 — tetraacetat 163.  
 Gallipharsäure 376.  
 Gehirn, Carbonsäure  $C_{15}H_{30}O_2$   
 aus — 388.  
 Genfer Namen (der acycl. Car-  
 bonsäuren) 2.  
 Geraniumsäure 491.  
 Geranyl-acetat 140.  
 — butyrat 272.  
 — formiat 23.  
 — isobutyryl 292.  
 — isovalerianat 313.  
 Gingkosäure 394.  
 Glauconsäure 737.  
 Glutaconsäure 758.  
 Glutar-äthylestersäure 633.  
 — diamidin 635.  
 — peroxyd, saures 634.  
 — säure 631.  
 Glutarsäure-äthylesternitril  
 634.  
 — amidnitril 634.  
 — bisacetylamid 634.  
 — bisamidoxim 635.  
 — bisiminoisobutyläther 634.  
 — chlorid 634.  
 — diamid 634.  
 — diamidin 635.  
 — diazid 635.  
 — dichlorid 634.  
 — dihydrazid 635.  
 — dinitril 635.  
 — nitril 634, 635.  
 Glutarsuperoxydsäure 634.  
 Glutarylchlorid 634.  
 Glutinsäure 803.  
 Glycerin-acetatdinitrat 148.  
 — acetin 146.  
 — acetindibutyryl 273.  
 — acetindimyrustin 367.  
 — acetindistearin 382.  
 — arachin 389.  
 — behenolindibromid 476.  
 — behenolindijodid 476.  
 — butyryl 273.  
 — cerotin 395.  
 — diacetatnitril 148.  
 — diacetin 147.  
 — diallylätheracetat 147.  
 — diarachin 390.  
 — dibrassidin 475.  
 — dibutyryl 273.  
 — dicerotin 395.  
 — dierycin 473.

Glycerin-diformiatacetat 147.  
 — diformin 24.  
 — diisobutyryn 292.  
 — diisovalerin 313.  
 — dilaurin 362.  
 — dilaurinmyristin 366.  
 — dilaurinstearin 380, 381.  
 — dimelissin 396.  
 — dimyristin 366, 367.  
 — diolein 468.  
 — dipalmitin 373.  
 — dipalmitinolein 467.  
 — dipalmitinstearin 381.  
 — distearin 381, 382.  
 — distearinelaidin 470.  
 — distearinolein 467, 468.  
 — distearolin 495.  
 — formiatdinitrat 24.  
 — formin 24.  
 — isobutyryn 292.  
 — isovalerin 313.  
 — laurin 362.  
 — laurindimyristin 367.  
 — laurindistearin 382.  
 — laurinmyristin 366.  
 — laurinmyristinstearin 381.  
 — laurinstearin 380.  
 — melissin 396.  
 — myristin 366.  
 — myristindistearin 382.  
 — myristinpalmitinolein 467.  
 — myristinstearin 381.  
 — olein 467.  
 — palmitin 373.  
 — palmitindistearin 382, 383.  
 — palmitinstearinolein 467.  
 — stearin 380.  
 — stearindiolein 468.  
 — stearolin 495.  
 — stearolindibromid 471.  
 — stearolindichlorid 471.  
 — stearolindijodid 471.  
 Glycerintriacetat 147.  
 — arachin 390.  
 — behenolintrischlorojodid 476.  
 — brassidin 475.  
 — butyryn 273.  
 — caprin 356.  
 — caproin 324.  
 — caprylin 348.  
 — cerotin 395.  
 — elaidin 470.  
 — erucin 474.  
 — isobutyryn 292.  
 — isovalerin 314.  
 — laurin 362.  
 — melissin 396.  
 — myristin 367.  
 — olein 468.  
 — palmitin 373.  
 — petroselinat 462.  
 — stearin 383.  
 — stearolin 496.  
 — stearolinhexabromid 471.

Glykoheptosehexaacetat 165.  
 Glykol-acetat 141.  
 — bisacetoxyläther 141.  
 — diacetat 142.  
 — diformiat 23.  
 — formiat 23.  
 Glykose-diacetat 158.  
 — pentaacetat 159, 160.  
 — tetraacetat 158.  
 — triacetat 158.  
 Graukalk 99, 106, 111.  
 Grün, Schweinfurter 110.  
 Grünspane 109.

## H.

Hämatinsäure, dreibasische 854; zweibasische 785.  
 Hämotricarbonsäure 825.  
 Halborthooxalsäure-äthyl-esterdichloridnitril 548.  
 — äthylestertrichlorid 543.  
 — diäthylesterchloridnitril 548.  
 — diäthylesterdichlorid 543.  
 — diisoamylesterdichlorid 543.  
 — diisobutylesterdichlorid 543.  
 — dimethylesterdichlorid 542.  
 — dipropylesterchloridnitril 548.  
 — dipropylesterdichlorid 543.  
 — methylesterdichloridnitril 548.  
 — triäthylesternitril 548.  
 — trimethylesteramid 544.  
 — tripropylesternitril 548.  
 Halborthooxamidsäure-methylesterdibromid-phosphorsäuredimethylester 545.  
 — trimethylester 544.  
 Hanfölsäure 496.  
 Harzessenz, Säure aus — 352, 355, 359.  
 HATCHETTS Braun 74.  
 Hefefett, Carbonsäure aus — 369.  
 Heneikosan-carbonsäure 391.  
 — dicarbonsäure 736.  
 — disäure 735.  
 Heneikosylencarbonsäure 472.  
 Hept- a. auch Onanth-  
 Heptacarbonsäure 886.  
 Heptadecan-carbonsäure 377, 388.  
 — dicarbonsäure 734, 735.  
 — nitril 377.  
 — säure 376.  
 Hepta-decinsäure 494.  
 — decylencarbonsäure 462, 463, 471.  
 — diencarbonsäure 807.

Hepta-diendisäure 805.  
 — diencarbonsäure 500.  
 — methylen glykoldiacetat 145.  
 Heptan-amid 340.  
 — amidin 341.  
 — amidoxim 341.  
 — carbonsäure 347, 349, 350.  
 — dicarbonsäure 707, 709, 710, 711, 712, 713.  
 — disäure 670.  
 — hexacarbonsäure 885.  
 — nitril 341.  
 Heptanoylchlorid 340.  
 Heptan-säure 338.  
 — tetracarbonsäure 871.  
 — tricarbonsäure 840, 841, 842.  
 Hepten-disäure 782.  
 — säure 443, 444.  
 Heptenyl-amidin 341.  
 — amidoxim 341.  
 Heptin-carbonsäure 487.  
 — säure 486.  
 Heptyl-acetat 134.  
 — acrylsäure 455.  
 — bernsteinsäure 727.  
 — butyrat 272.  
 — cyanacetamid 721.  
 — cyanessigsäure 721.  
 — cyanid 349.  
 Heptylen-carbonsäure 450, 452.  
 — dicarbonsäure 798.  
 — tricarbonsäure 857.  
 Heptyl-essigsäure 355.  
 — formiat 22.  
 — fumarinsäure 800.  
 — maleinsäure 800.  
 — malonsäure 721.  
 — propionsäure 491.  
 — propionat 241.  
 Hexaacetyl-glykoheptose 165.  
 — oxalhydrazid 560.  
 Hexabrom-heptadecan-carbonsäure 387.  
 — octadecansäure 387.  
 — stearinsäure 387.  
 Hexacarbonsäuren 883.  
 —  $C_n H_{2n-10} O_{12}$  883.  
 —  $C_n H_{2n-12} O_{12}$  885.  
 Hexachlor-acetanhydrid 210.  
 — diacetamid 211.  
 Hexadecan-amid 374.  
 — amidin 375.  
 — amidoxim 375.  
 — carbonsäure 376.  
 — dicarbonsäure 734.  
 — nitril 375.  
 Hexadecanoylchlorid 374.  
 Hexadecan-säure 370.  
 — thioisäure 376.  
 — thionsäure 376.  
 Hexadecensäure 460.  
 Hexadecenylamidin 375.

Hexadecenyl-amidoxim 375.  
 — iminoisobutyläther 375.  
 Hexadecin-carbonsäure 494.  
 — säure 494.  
 Hexadecylacetat 136.  
 Hexadien-amid 484.  
 — diamid 804.  
 — disäure 803.  
 — nitril 485.  
 — säure 483.  
 Hexadienoylchlorid 484.  
 Hexadiin-dicarbonssäure 810.  
 — disäure 809.  
 Hexakisäthylthioäthan 566.  
 Hexamethylenglykoldiacetat 144.  
 Hexan-amid 324.  
 — amidsäure 653.  
 — carbonsäure 338, 342, 344.  
 — dekacarbonssäure 886.  
 — diamid 653.  
 — dicarbonssäure 691, 695, 696, 697, 698, 699, 701, 702.  
 — dinitril 653.  
 — disäure 649.  
 — hexacarbonssäure 885.  
 — nitril 324.  
 — nitrilsäure 653.  
 Hexanoyl (Radikal) 3.  
 Hexanoylchlorid 324.  
 Hexan-säure 321.  
 — tetracarbonssäure 868, 869, 870.  
 — tricarbonssäure 831, 832, 833, 834, 835.  
 Hexathioorthooxalsäurehexa-  
 äthylester 666.  
 Hexatriakontandicarbonssäure 736.  
 Hexen-disäure 773, 774.  
 — säure 434, 435, 436, 442.  
 Hexin-carbonsäure 486.  
 — säure 483.  
 Hexyl-acetat 132.  
 — acrylsäure 453.  
 — allylcarbinacetat 139.  
 — aticonssäure 801.  
 — bernsteinsäure 721.  
 — butyrat 272.  
 — carboxybernsteinsäure 844.  
 — citraconsäure 800.  
 — cyanid 341.  
 — dicarboxyglutarsäure 873.  
 — dicyanglutarsäure 873.  
 Hexylen-carbonsäure 443, 444, 446, 447.  
 — dicarbonssäure 789, 790, 791, 793, 794.  
 — tricarbonssäure 856.  
 Hexyl-formiat 22.  
 — glutaconsäure 801.  
 — glutarsäure 727.  
 Hexylidenbisacetamid 180.

Hexyl-itaconsäure 800.  
 — itaconsäuredibromid 727.  
 — mesaconsäure 800.  
 — propiolsäure 490.  
 Hofmann'sche Reaktion 7.  
 Holz-essig 99.  
 — essigsäure 98, 99.  
 Homo-camphoronsäure 842.  
 — linalylacetat 141.  
 — piperylendicarbonssäure 806.  
 Hordeinsäure 364.  
 Hyänasäure 394.  
 Hydrazidine (Definition) 4.  
 Hydrazindiformiat 14.  
 Hydrazino-glyoxylsäure 558.  
 — oxalsäure 558.  
 Hydrazioxalyl 559.  
 Hydrazoform-aldoxim 93.  
 — oxim 93.  
 Hydrazulmin 553.  
 Hydrazulmoxin 553.  
 Hydrojod-angelicasäure 308.  
 — tiglinsäure 308.  
 Hydro-muconsäure 773, 774.  
 — sorbinsäure 435.  
 — sorbinsäuredibromid 325.  
 Hydroxamsäuren (Definition) 4.  
 Hydroximsäuren (Definition) 4.  
 Hydroxycamphoronsäure 835.  
 Hydroxyloxamid 554.  
 Hypogäasäure 460; natürliche 461.

## I.

Imide 4.  
 Imidhalogenide 4.  
 Imidine 4.  
 Imidsäuren 4.  
 Imino-äther 4, 7.  
 — methylnitrosoisobutyramid 298.  
 — oxalsäurediäthylester 547.  
 Innere Anhydride 4.  
 Isansäure 501.  
 Iso-aconitsäure 848.  
 — äthylnitrolsäure 191.  
 Isoamyl-acetat 132.  
 — acrylsäure 451.  
 — bernsteinsäure 711.  
 — butyrat 271.  
 — carbinacetat 133.  
 — carboxybernsteinsäure 841.  
 — crotonsäure 454.  
 — cyanbernsteinsäuredi-  
 äthylester 841.  
 — essigsäure 342.  
 — essigsäureamid 343.  
 — essigsäureanhydrid 342.  
 — essigsäurechlorid 342.  
 — formiat 22.  
 Isoamyl-fumarsäure 798.  
 — glutarsäure 722.  
 Isoamyliden-buttersäure 453, 454.  
 — diacetat 154.  
 — dimalonsäure 872.  
 — glutarsäure 799.  
 — malonsäurediäthylester 792.  
 Isoamyl-isoamylidenglutar-  
 säure 801.  
 — isobutyrat 291.  
 — maleinsäure 798.  
 — malonsäure 700.  
 — oxalat 540.  
 — propiolsäure 488.  
 — propionat 241.  
 Iso-bernsteinsäure 627.  
 — brommethacrylsäure 424.  
 Isobutan-carbithiosäure 319.  
 — hexacarbonssäure 884.  
 — tricarbonssäure 820.  
 Isobuttersäure 288; Substitu-  
 tionsprodukte 294.  
 Isobuttersäure-amid 293.  
 — anhydrid 292.  
 — bromid 293.  
 — chlorid 293.  
 — hydrazid 294.  
 — nitril 294.  
 Isobutyl-acetat 131.  
 — acrylsäure 449.  
 — äthantricarbonssäure 834.  
 — allylcarbinacetat 139.  
 — ameisensäure 309.  
 — aticonssäure 797.  
 — aticonssäuredibromid 711.  
 — bernsteinsäure 699.  
 — bromessigsäure 330.  
 — butyrat 271.  
 — carboxybernsteinsäure 834.  
 — chloressigsäure 330.  
 — citraconsäure 798.  
 — cyanbernsteinsäuredi-  
 äthylester 834.  
 — cyanessigsäurediäthylester 683.  
 — cyanessigsäureamid 683.  
 — dicarboxyglutarsäure 872.  
 — dichlorisobutyrat 295.  
 — dicyanglutarsäure 872.  
 Isobutylen-dicyanid 663.  
 — disulfonsäure 320.  
 — glykolacetat 143.  
 Isobutylessigsäure 327.  
 Isobutylessigsäure-amid 329.  
 — chlorid 329.  
 — nitril 329.  
 Isobutyl-formiat 21.  
 — fumarsäure 791.  
 — glutarsäure 714.  
 Isobutyliden-bisacetamid 180.  
 — bisformamid 28.  
 — dimalonsäure 871.

- Isobutylidenmalonsäure 788.  
 Isobutyl-isoamylessigsäure 359.  
 — isoamylmalonsäure 730.  
 — isobutytrat 291.  
 — itaconsäure 797.  
 — itaconsäuredibromid 711.  
 — itadibrombrenzweinsäure 711.  
 — maleinsäure 791.  
 — malonitril 684.  
 — malonsäure 683.  
 — mesaconsäure 798.  
 — nitrolsäure 294.  
 — propandicarbonsäure 714.  
 — propenylcarbinacetat 139.  
 — propionat 241.  
 Isobutyraldolacetat 157.  
 — amid 293.  
 — amidin 294.  
 — bromamid 294.  
 — iminoisoamyläther 294.  
 Isobutyroinacetat 157.  
 Isobutyronitril 294.  
 Isobutyryl-bromid 293.  
 — chlorid 293.  
 — hydrazin 294.  
 — isovaleramid 315.  
 — valeramid 301.  
 Iso-campher, Isopropylglutarsäure aus — 698.  
 — camphorensäure 856.  
 — camphoronsäure 835.  
 Isocapron-amid 329.  
 — amidin 329.  
 — amidoxim 329.  
 — iminoäthyläther 329.  
 Iso-capronitril 329.  
 — capronsäure 327.  
 — capronsäureanhydrid 328.  
 — capro(n)ylchlorid 329.  
 — cetinsäure 370.  
 — crotonsäure 408, 412.  
 Isocrotonsäure-dibromid 285.  
 — dichlorid 279.  
 — ozonid 414.  
 Iso-cyanursäure 598.  
 — dibrombernsteinsäure 625.  
 — dibromcapronsäure 325.  
 — dibutolsäure 352.  
 — dichlorbernsteinsäure 619.  
 — erucasäure 476.  
 — erucasäuredibromid 392.  
 — geraniumsäure 492.  
 — heptensäure 444, 445.  
 — heptylsäure 445.  
 — hexensäure 438.  
 Isohexyl-acetat 133.  
 — bernsteinsäure 722.  
 — crotonsäureäthylester 457.  
 — propiolsäure 491.  
 Iso-nitrolsäure Salze 190.  
 — nitrosothioglykolsäure 564.  
 — octensäure 451.  
 — ölsäure 471.  
 Iso-ölsäuredibromid 386.  
 — pentancarbithiosäure 331.  
 — pimelinsäure 685.  
 Isopropenyl-carbinacetat 137.  
 — glutarsäure 795.  
 Isopropyl- s. auch Metho-äthyl-  
 Isopropyl-acetat 130.  
 — acrylsäure 438, 443.  
 — acrylsäurenitril 439.  
 — adipinsäure 710, 714.  
 — allylcarbinacetat 138.  
 — allylcarboxybernsteinsäure 857.  
 — allelessigsäure 452.  
 — allylmalonsäure 799.  
 — bernsteinsäure 680, 681.  
 — butandicarbonsäure 714, 716.  
 — butantricarbonsäure 843.  
 — butylcarbinacetat 134.  
 — butyrat 271.  
 — carboxyadipinsäure 841.  
 — carboxybernsteinsäure 829, 830.  
 — carboxyglutarsäure 833, 834, 836.  
 — citraconsäure 791.  
 — crotonsäure 449.  
 — crotylpropionsäure 457.  
 — cyanadipinsäurediäthylester 841.  
 — cyanbernsteinsäurediäthylester 830.  
 — cyanbuttersäureäthylester 703.  
 — cyanglutarsäureäthylester 836.  
 — cyanglutarsäurediäthylester 836.  
 — cyanid 294.  
 — essigsäure 309.  
 — formiat 21.  
 — fumarsäure 787.  
 — glutaconsäure 795.  
 — glutarsäure 697, 698, 703.  
 Isopropyliden-acethydrazid 191.  
 — bernsteinsäure 786.  
 — biscyanessigsäurediäthylester 868.  
 — butyrylhydrazin 276.  
 — cyanessigsäure 781.  
 — cyanessigsäureäthylester 782.  
 — dimalonsäure 868.  
 — isobutylidenbernsteinsäure 808.  
 — isobutyrylhydrazin 294.  
 — isovaleriansäurehydrazid 316.  
 — isovalerylhydrazin 316.  
 — malonsäure 781.  
 — palmitinsäurehydrazid 375.  
 Isopropyliden-pentandicarbonsäure 799.  
 — pimelinsäure 799.  
 — propionylhydrazin 247.  
 Isopropylisoamyl-äthylacetat 135.  
 — carboxybernsteinsäure 847.  
 — essigsäure 357.  
 — malonsäure 728.  
 Isopropylisobutyl-acrylsäure 457, 458.  
 — acrylsäuredibromid 357.  
 — bernsteinsäure 728, 729.  
 — buttersäure 359.  
 — carboxybernsteinsäure 847.  
 Isopropyl-isobutytrat 291.  
 — itaconsäure 791.  
 — maleinsäure 788.  
 — malonnitril 669.  
 — malonsäure 669.  
 — mesaconsäure 791.  
 — oxalat 539.  
 — pentandicarbonsäure 723.  
 — pimelinsäure 723.  
 — propandicarbonsäure 703.  
 — propantetracarbonsäure 871.  
 — propantricarbonsäure 836.  
 — propenylcarbinacetat 138.  
 — propiolsäure 485.  
 — propionat 241.  
 — propionsäure 338.  
 — tricarballysäure 833.  
 — valeriansäure 349, 351.  
 Iso-sorbinsäure 485.  
 — stearinsäure 388.  
 — trehalose 163.  
 — trimethylglutaconsäure 795.  
 Isovaleral s. Isoamyliden-  
 Isovaleraldehydäcetylchlorid 154.  
 — amid 315.  
 — azid 316.  
 — hydroxamsäure 315.  
 — hydroximsäure 315.  
 Isovaleriansäure 309; Substitutionsprodukte 316.  
 Isovaleriansäure-amid 315.  
 — anhydrid 314.  
 — arachinsäureanhydrid 390.  
 — azid 316.  
 — chlorid 315.  
 — chlormethylester 314.  
 — hydrazid 316.  
 — nitril 315.  
 — superoxyd 314.  
 Iso-valeronitril 315.  
 — valeroxyundecylen 313.  
 Isovaleryl-bromid 315.  
 — chlorid 315.  
 — hydrazin 316.  
 Isovaleryliden s. Isoamyliden-

Isovaleryl-jodid 315.  
 — peroxyd 314.  
 — superoxyd 314.  
 Isuretin 91.  
 Ita-brombrenzweinsäure 641.  
 — chlorbrenzweinsäure 640.  
 Itacon-äthylestersäure 762.  
 — methylestersäure 762.  
 — säure 760.  
 — säurediamid 762.  
 — säuredichlorid 762.  
 Itaconylchlorid 762.  
 Ita-dibrombrenzweinsäure 643.  
 — dichlorbrenzweinsäure 641.  
 — jodbrenzweinsäure 643.

## J.

Jod-acetamid 182, 223.  
 — acetonitril 223.  
 — acetylchlorid 223.  
 — acrylsäure 405.  
 — äthanamid 223.  
 — äthanamidoxim 224.  
 — äthandicarbonsäure 626.  
 — äthannitril 223.  
 — äthanoylchlorid 223.  
 — äthansäure 222.  
 — äthenylamidoxim 224.  
 — äthylacetat 129.  
 — äthylbernsteinsäure 661.  
 — äthylidenbisäthylsulfon 234.  
 — arachinsäure 390.  
 — behensäure 392.  
 — bernsteinsäure 626.  
 — bisäthylsulfonäthan 234.  
 — butandisäure 626.  
 — butansäure 286.  
 — buttersäure 286.  
 — capronsäure 326.  
 — carboxyglutarsäuretri-äthylester 815.  
 — cyanpropionsäureäthyl-ester 631.  
 — diallylbuttersäure 492.  
 — diallylessigsäure 489.  
 Joddimethyl-butancarbon-säure 347.  
 — butansäure 337, 338.  
 — buttersäure 337, 338.  
 — glutarsäure 678.  
 — pentandisäure 678.  
 — propansäure 321.  
 Jod-dokosansäure 392.  
 — eikosansäure 390.  
 — essigsäure 222.  
 — essigsäureanhydrid 223.  
 — fumarsäure 747.  
 — fumarsäurejodosochlorid 748.  
 — heneikosancarbonsäure 392.  
 — heptadecancarbonsäure 387.  
 Jod-heptansäure 341.  
 — hexadecansäure 376.  
 — hexansäure 326.  
 — isobuttersäure 297, 298.  
 — isovaleriansäure 318.  
 — jodosoacrylsäure 407.  
 — maleinsäure 757.  
 Jodmethan-disulfonsäure 26.  
 — oxim 91.  
 Jodmethyl-äthyllessigsäure 309.  
 — äthylmalonsäurediäthyl-ester 665.  
 — butandisäure 643.  
 — butansäure 308, 309, 318.  
 — buttersäure 309.  
 — malonsäureäthylesternitril 631.  
 — propansäure 297, 298.  
 Jodmethylsäure-heptadien 489.  
 — pentansäure 661.  
 Jod-nonadecancarbonsäure 390.  
 — octadecansäure 387.  
 — önanthsäure 341.  
 — orthoessigsäuretriäthyl-ester 222.  
 Jodosochloräthylacetat 124.  
 Jod-oxymethylacetamid 223.  
 — palmitinsäure 376.  
 — pentadecancarbonsäure 376.  
 — pentadecylsäure 370.  
 — pentansäure 304.  
 — pivalinsäure 321.  
 — propandicarbonsäure 643.  
 — propansäure 261.  
 — propensäure 405.  
 — propinsäure 478.  
 — propiolsäure 478.  
 — propionsäure 261.  
 — propylacetat 130.  
 — propylenglykoldiacetat 143.  
 — propylsäureheptadien 492.  
 — stearinsäure 387.  
 Jodtrimethyl-butansäure 347.  
 — buttersäure 347.  
 — essigsäure 321.  
 — propionsäure 338.  
 Jodvaleriansäure 304.

## K.

Kalium-cyanid 41.  
 — cyanid + Knallqueck-silber 68.  
 — ferricyanid 83, 84.  
 — ferrocyanid 71.  
 Kephälininsäure 497.  
 Kiesel-säureessigsäureanhy-drid 172.  
 — schwamm, Carbonsäure aus dem Fett des — 364.

Kleessäure 502.  
 Knallquecksilber + Kalium-cyanid 68.  
 Kobaltcyanwasserstoff 54.  
 Kobaltkaliumcarbonylferro-cyanid 82.  
 Kobaltkobaltcyanwasser-stoffssäure 53.  
 Korksäure 691.  
 Korksäurecarbonsäure 831.

## L.

Lactarsäure 369.  
 Laur-amidin 363.  
 — amidoxim 363.  
 — amidoximschweflige Säure 363.  
 — iminoisobutyläther 363.  
 Laurin-dimyristin 367.  
 — distearin 382.  
 — myristin 366.  
 — myristinstearin 381.  
 — säure 359.  
 Laurinsäure-amid 363.  
 — anhydrid 362.  
 — chlorid 363.  
 — nitril 363.  
 Laurinstearin 380.  
 Lauro-dimyristin 367.  
 — distearin 382.  
 — myristin 366.  
 — myristostearin 381.  
 — nitril 363.  
 — stearin 382, 380.  
 Laurylchlorid 363.  
 Leinölsäure 496.  
 Lemongrasöl, Dicarbonsäure  $C_{16}H_{34}O_4$  aus — 808.  
 Lepargylsäure 707.  
 Leukonitrolsäure Salze 180.  
 Lignocerinsäure 393.  
 Linalyl-acetat 141.  
 — acetatthioazonid 141.  
 — formiat 23.  
 — propionat 241.  
 Linolensäure 499, 500; Hexa-bromid der natürlichen — 387.  
 Linolensäure-äthylesterozo-nidperoxyd 499, 500.  
 — ozonid 500.  
 — ozonidperoxyd 500.  
 Linolsäure 496; ölige Tetra-bromstearinsäure aus — 387.  
 Linolsäuretetra-bromid 386.  
 Liquor aluminii acetici 114.  
 Lycopodiumölsäure 461.  
 Lyxosebisacetamid 180.

## M.

Malein-äthylestersäure 751.  
 — amidsäure 752.

Malein-säure 748.  
 — säureamid 752.  
 — säuredichlorid 752.  
 Malon-äthylestersäure 572.  
 — amid 582.  
 — amidsäure 582.  
 — amidsäureäthylester 582.  
 — ester 573.  
 — hydroxamsäure 590.  
 Malonhydroxamsäure-amid-oxim 591.  
 — oxim 591.  
 Malonitril 589.  
 Malon-methylestersäure 572.  
 — säure 566.  
 Malonsäureäthylester-amid 582.  
 — chlorid 582.  
 — iminoäthyläther 583.  
 — nitril 585.  
 Malonsäure-amid 582.  
 — amidamidin 590.  
 — amidnitril 589.  
 — amidoxim 590.  
 — bisacetylhydrazid 592.  
 — bisamidoxim 591.  
 — bromidnitril 589.  
 — chlorid 582.  
 — chloridnitril 589.  
 — diäthylester 573.  
 — diamid 582.  
 — diazid 592.  
 — dichlorid 582.  
 — dihydrazid 592.  
 — dimethylester 572.  
 — dinitril 589.  
 — methylesterchlorid 582.  
 — methylesternitril 584.  
 — nitril 583.  
 — nitrilacetylhydrazid 591.  
 — nitrilamidoxim 591.  
 — nitrilhydrazid 591.  
 — oxyamidoxim 591.  
 Malonyl (Radikal) 3.  
 Malonylchlorid 582.  
 Mannitdiformiat 24.  
 Margarinsäure, synthetische 376.  
 Melissinsäure 396.  
 Melissinsäure-amid 396.  
 — chlorid 396.  
 — nitril 396.  
 Menthonensäure 456.  
 Menthonitril 456.  
 Mercuricyanwasserstoff 64.  
 Mesacon-äthylestersäure 766.  
 — äthylestersäureanhydrid 766.  
 — amidsäure 767.  
 — methylestersäure 765.  
 — methylestersäureanhydrid 766.  
 — säure 763.  
 Mesaconsäureäthylesteramid 767.

Mesaconsäure-äthylester-  
 chlorid 767.  
 — amid 767.  
 — diamid 768.  
 — dichlorid 767.  
 — methylesteramid 767.  
 — methylesterchlorid 767.  
 Mesaconylchlorid 767.  
 Mesa-dibrombrenzweinsäure 642.  
 — dichlorbrenzweinsäure 641.  
 Meso-dibromglutarsäure 636.  
 — methyläthylglutarsäure 699.  
 Metalcyanide 40.  
 Metamethylenmalonsäuredi-  
 äthylester 758.  
 Methacrylsäure 421; poly-  
 mere 422.  
 Methan-amid 26.  
 — amidin 90.  
 — amidoxim 91.  
 — carbithiosäure 233.  
 — carbonsäure 96.  
 — dicarbonsäure 566.  
 — nitril 29.  
 — säure 8.  
 — thioldisulfonsäure 95.  
 — tricarbonsäure 810.  
 — tricarbonsäuretrinitril 812.  
 — trisulfonsäure 25.  
 Methenyl-amidoxim 91.  
 — tricarbonsäure 810.  
 — trisacetamid 180.  
 Methin-trimalonsäure 884.  
 — trisulfonsäure 25.  
 Methoäthenyl-heptansäure 457.  
 — heptensäure 492.  
 — pentandisäure 795.  
 Methoäthyl- s. auch Iso-  
 propyl-  
 Methoäthyl-dimethylsäure-  
 pentandisäure 871.  
 — heptandisäure 723.  
 — heptensäure 457.  
 — hexandisäure 714.  
 — hexendisäure 798.  
 — methylsäurepentandisäure 836.  
 — pentandisäure 703.  
 — pentendisäure 795.  
 — säureheptandisäure 840.  
 — säurepentandisäure 827.  
 Methoxy-acetoxyäthan 141.  
 — äthylacetat 141.  
 — äthylbutyrat 272.  
 — äthylpropionat 241.  
 — methylformiat 24.  
 Methyl-acetat 124.  
 — acetylcarbinformiat 24.  
 — acetylen-carbonsäure 479.  
 — aconitsäure 853.  
 — acrylat 399.

Methyl-acrylsäure 408, 421.  
 — acrylsäurenitril 423.  
 — adipinsäure 672, 673, 675.  
 — adipinsäurediamid 672.  
 — ätherdichlorglykolsäure-  
 methylester 542.  
 Methyläthyl-acetonitril 306.  
 — acetylchlorid 306.  
 — acrylsäure 437, 439.  
 — adipinsäure 713.  
 — allylcarbinacetat 139.  
 — allylidenmalonsäure 807.  
 — bernsteinsäure 679, 680,  
 685.  
 — bromessigsäure 307.  
 — butan-carbonsäure 351.  
 — carboxybernsteinsäure 828,  
 829.  
 — carboxyglutaconsäure 856.  
 — carboxyglutarsäure 834.  
 — carboxypimelinsäure 844.  
 — chloressigsäure 306.  
 — crotonsäure 449.  
 — cyanbernsteinsäuredi-  
 äthylester 828, 829.  
 — cyanessigsäure 664.  
 — cyanglutaconsäurediäthyl-  
 ester 856.  
 — essigsäure 304; inaktive  
 305.  
 — essigsäureamid 306.  
 — essigsäurechlorid 306.  
 — essigsäurenitril 306.  
 — glutaconsäure 793, 795.  
 — glutarsäure 698, 699, 701,  
 703.  
 Methyläthyliden-bernstein-  
 säure 787.  
 — brenzweinsäure 793.  
 — glutarsäure 793.  
 Methyläthyl-itaconsäure 794.  
 — maleinsäure 785.  
 — malonsäure 664.  
 — malonsäurenitril 664.  
 — oxalat 535.  
 — pentandisäure 703.  
 — pentansäure 351.  
 — pentendisäure 795.  
 — pimelinsäure 722.  
 — propandicarbonsäure 703.  
 — propionsäure 331, 332.  
 — propylacetamid 351.  
 — propylcarbinacetat 134.  
 — propylessigsäure 351.  
 — säureheptansäure 723.  
 — säurehexansäure 714.  
 — säurepentandisäure 827.  
 — säurepentensäure 795.  
 — succinat 609.  
 Methylallyl-adipinsäure 799.  
 — bernsteinsäure 791.  
 — carbinacetat 137.  
 — carboxybernsteinsäure  
 856.  
 — malonsäure 784.

- Methyl-allylomethylcarbinacetat 138.  
 — amylen-carbonsäure 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450.  
 — amylen-dicarbon-säure 790, 791, 792, 793, 794.  
 — amylen-tricarbon-säure 856, 857.  
 — azauro-säure 94.  
 — azelainsäure 721.  
 — bernsteinsäure 636.  
 Methylbromäthyl-bromessigsäure 307.  
 — essigsäure 307.  
 — glutarsäure 701.  
 — malonsäurediäthylester 665.  
 Methyl-bromallylmalonsäurediäthylester 784.  
 — bromisobutylbromessigsäure 345.  
 Methylbrompropyl-cyanessigsäureäthylester 678.  
 — malonsäureäthylesternitril 678.  
 Methylbutan-amid 305, 306, 315.  
 — dicarbon-säure 673, 676, 678, 679, 680, 683, 685, 689, 691.  
 — disäure 636.  
 — nitril 306, 315.  
 Methylbutanoyl-bromid 315.  
 — chlorid 306, 315.  
 — jodid 315.  
 Methylbutan-säure 304, 309.  
 — tetracarbon-säure 867.  
 — thiolthionsäure 319.  
 — tricarbon-säure 824, 827, 829, 830, 831.  
 Methylbuten-disäure 763.  
 — nitril 431.  
 — säure 427, 428, 432.  
 Methyl-butinearbon-säure 485.  
 — buttersäure 304, 809.  
 Methylbutyl-allylcarbinacetat 139.  
 — carbinacetat 133.  
 Methylbutylen-carbonsäure 438, 439, 442, 443.  
 — carbon-säuredibromid 333.  
 — dicarbon-säure 784, 785, 786, 787, 788.  
 — tricarbon-säure 855, 856.  
 Methylbutyl-essigsäure 342.  
 — glutarsäure 723.  
 — malonsäure 696.  
 — propandicarbon-säure 723.  
 Methyl-butytrat 270.  
 — capronat 323.  
 — capronsäure 342, 343.  
 Methylcarboxy-aconitsäure 878.  
 — adipinsäure 824, 825.  
 Methylcarboxy-bernsteinsäure 817.  
 — cyanpimelinsäuretriäthylester 869.  
 — glutaconsäure 853.  
 — glutarsäure 820, 821, 822.  
 — korksäure 840.  
 — tricarballylsäure 864, 865.  
 Methyl-chloracetat 197.  
 — chloräthylmalonsäurediäthylester 665.  
 — citraconsäure 778.  
 — crotonat 410.  
 Methylcyan-aconitsäuretriäthylester 879.  
 — adipinsäurediäthylester 824.  
 — amylen-carbonsäure 792, 793.  
 — bernsteinsäurediäthylester 818, 819.  
 — bernsteinsäuredimethyl-ester 818.  
 — buttersäureäthylester 656, 659.  
 — butylencarbon-säure 788.  
 — butylmalonsäure 833.  
 — capronsäure 700.  
 — capronsäureamid 700.  
 — glutaconsäurediäthylester 854.  
 — glutarsäurediäthylester 821.  
 — hexan-tricarbon-säuretriäthylester 871.  
 Methyl-cyanid 183.  
 — cyanmalonsäurediäthylester 814.  
 — cyanoform 814.  
 — cyanpentan-tricarbon-säuretriäthylester 869.  
 — cyantricarballylsäuretriäthylester 865.  
 — decandicarbon-säure 731.  
 — diäthylcarbinacetat 133.  
 — diäthyllessigsäure 346.  
 — diallylcarbinacetat 140.  
 — dibromisopropylcarbinacetat 132.  
 — dibutyllessigsäure 359.  
 Methyl-dicarboxy-aconitsäure 883.  
 — adipinsäure 866.  
 — glutaconsäure 879.  
 — glutarsäure 865.  
 — pimelinsäure 869.  
 — tricarballylsäure 881.  
 Methyl-di-chlormethylmalonsäurediäthylester 649.  
 — cyanbuttersäureäthylester 823.  
 — cyanpropan 659.  
 — cyanvaleriansäureäthylester 829.  
 — isoamylcarbinacetat 136.  
 Methyl-dimethylsäure-heptan 723.  
 — heptandisäure 869.  
 — heptansäure 841.  
 — hexan 715, 716.  
 — hexandisäure 866.  
 — hexansäure 833, 834.  
 — hexen 799.  
 — hexensäure 856.  
 — nonadiendisäure 880.  
 — nonandisäure 872.  
 — octansäure 844.  
 — pentan 705.  
 — pentandisäure 864, 865.  
 — pentansäure 828, 829, 830.  
 — pentendisäure 878, 879.  
 Methyl-dipropyl-carbinacetat 135.  
 — orthoformiat 21.  
 Methyl-dodecan-carbonsäure 368.  
 — disäure 731.  
 Methylenaminoacetonitril, dis-molekulares 89.  
 Methylen-bernsteinsäure 760.  
 Methylenbis-acetamid 179.  
 — chloracetamid 200.  
 — chloracetat 920.  
 — diäthylacetamid 334.  
 — diäthylmalonamidsäure 688.  
 — isovaleramid 315.  
 — propionamid 244.  
 — thioacetamid 233.  
 — thiochloracetamid 211.  
 — trichloracetat 920.  
 Methylencarbon-säure 397.  
 Methylendi-acetat 152.  
 — bernsteinsäure 866.  
 — butyrat 273.  
 — cyanid 589.  
 — isobutytrat 292.  
 — isovalerianat 314.  
 — malonsäure 860.  
 — propionat 242.  
 Methylenglutarsäure 775.  
 Methylenglykol-äthylätheracetat 151.  
 — bisacetoxymethyläther 151.  
 — diacetat 152.  
 — dibutytrat 273.  
 — diisobutytrat 292.  
 — diisovalerianat 314.  
 — methylätheracetat 151.  
 — methylätherformiat 24.  
 Methylenmalonsäure 758.  
 Methyl-essigsäure 234.  
 — formiat 18.  
 — fumarsäure 763.  
 — geraniumsäure 493.  
 — glutaconsäure 775, 777.  
 — glutarsäure 855, 659.  
 Methylglutarsäureäthylester-nitril 656, 659.

Methylglutarsäuredinitril 659.  
 Methylheptadien-dicarbon-  
   säure 807.  
   — säure 489.  
 Methylheptan-carbonsäure  
   354, 355.  
   — dicarbonsäure 721, 722,  
     723, 724.  
   — disäure 695, 696.  
   — säure 349.  
   — tetracarbonsäure 872.  
 Methyl-heptendisäure 790.  
   — heptensäure 451.  
   — heptensäure 488.  
 Methylheptylen-dicarbon-  
   säure 799, 800.  
   — tricarbonsäure 857.  
 Methylhexadien-dicarbon-  
   säure 807.  
   — säure 486.  
 Methylhexan-amid 343.  
   — carbonsäure 349, 351.  
   — diamid 672.  
   — dicarbonsäure 710, 711,  
     712, 713, 715, 716.  
   — disäure 672, 673.  
   — nitrilsäure 673.  
 Methyl-hexanoylchlorid 342.  
   — hexansäure 342, 343, 344.  
   — hexantetracarbonsäure  
     871.  
   — hexantricarbonsäure 840,  
     841, 842, 843.  
   — hexendisäure 782.  
   — hexeninsäure 498.  
   — hexensäure 444, 445, 446,  
     447.  
 Methylhexyl-acrylsäure 455.  
   — äthenylamidoxim 354.  
   — carbinacetat 134.  
 Methylhexylen-carbonsäure  
   451, 452, 453.  
   — dicarbonsäure 797, 798,  
     799.  
   — tricarbonsäure 857.  
 Methylhexyl-essigsäure 354.  
   — essigsäureamid 354.  
   — essigsäurenitril 354.  
 Methylisoamyl-bernsteinsäure  
   724.  
   — carbinacetat 134.  
   — carboxybernsteinsäure  
     845.  
   — cyanbernsteinsäure 845.  
   — cyanbernsteinsäuredi-  
     äthylester 845.  
   — maleinsäure 800.  
 Methylisobutyl-acrylsäure  
   453.  
   — adipinsäure 728.  
   — bernsteinsäure 716.  
   — allylcarbinacetat 139.  
   — carbinacetat 133.

Methylisobutyl-carboxybern-  
   steinsäure 842.  
   — carboxyglutarsäure 846.  
   — cyanbernsteinsäuredi-  
     äthylester 842.  
   — cyanglutarsäurediäthyl-  
     ester 846.  
   — essigsäure 345.  
   — essigsäureamid 345.  
   — essigsäurechlorid 345.  
   — glutarsäure 723.  
   — malonsäure 705.  
 Methyliso-butyrat 290.  
   — hexylacrylsäureäthylester  
     457.  
 Methylisopropyl-acrylsäure  
   449.  
   — adipinsäure 724, 725.  
   — bernsteinsäure 706.  
   — buttersäure 351.  
   — carboxyadipinsäure 845.  
   — carboxybernsteinsäure  
     839.  
   — carboxyglutarsäure 843.  
   — cyanglutarsäurediäthyl-  
     ester 843.  
   — cyclopentanon, Isopropyl-  
     glutarsäure aus — 697.  
   — essigsäure 338.  
   — glutarsäure 716.  
   — maleinsäure 796.  
   — malonsäure 691.  
   — pimelinsäure 728.  
 Methyl-isovalerianat 311.  
   — isuretin 92.  
   — itaconsäure 779, 780.  
   — itaconsäuredibromid 661,  
     669.  
   — itadibrombrenzweinsäure  
     661.  
   — jodäthylelessigsäure 308.  
   — maleinsäure 768.  
   — malonsäure 627.  
 Methylmalonsäure-äthylester-  
   amid 629.  
   — äthylesterchlorid 629.  
   — äthylesternitril 630.  
   — amidnitril 630.  
   — bisacetylhydrazid 631.  
   — diäthylester 629.  
   — diamid 630.  
   — dichlorid 629.  
   — dihydrazid 630.  
   — dimethylester 628.  
   — dinitril 630.  
   — nitril 630.  
 Methylmalonylchlorid 629.  
 Methyl-mercaptandisulfon-  
   säure 95.  
   — mesaconsäure 779.  
   — methoäthylmethylsäure-  
     pentendisäure 843.  
   — methoäthylpentendisäure  
     716.

Methylmethylenbernstein-  
   säure 780.  
 Methylmethylsäure-butandi-  
   säure 817, 818.  
   — butannitril 664.  
   — butansäure 664, 669.  
   — buten 443.  
   — butendisäure 853.  
   — butennitril 781.  
   — butensäure 780, 781.  
   — heptadiensäure 807.  
   — heptansäure 710, 711, 712,  
     713.  
   — hepten 454.  
   — heptennitril 798.  
   — heptensäure 797, 798.  
   — hexan 351.  
   — hexandisäure 824, 825.  
   — hexansäure 696, 697, 698,  
     699, 700, 701.  
   — hexen 452.  
   — hexendisäure 854.  
   — hexensäure 790, 791, 792,  
     793, 794.  
   — octadiensäure 807.  
   — octandisäure 840.  
   — octansäure 721, 722.  
   — octensäure 799.  
   — pentan 345, 346.  
   — pentandisäure 820, 821,  
     822.  
   — pentansäure 678, 679, 680,  
     683, 685.  
   — penten 449.  
   — pentendisäure 853.  
   — pentensäure 784, 785, 786,  
     787, 788.  
   — pentin 806.  
   — propandisäure 814.  
 Methyl-nitrolsäure 92.  
   — nitrosolsäure 92; dimole-  
     kulare 92.  
   — nonanamid 357.  
   — nonandisäure 721.  
   — nonansäure 356.  
   — nonensäure 455.  
   — nonyloarbinacetat 136.  
 Methyl-octan-amid 354.  
   — amidoxim 354.  
   — nitril 354.  
   — säure 354, 355.  
 Methyl-octeninsäure 498, 499.  
   — octensäure 453.  
   — octinsäure 491.  
 Methylol-acetamid 178.  
   — brompropionamid 256.  
   — chloracetamid 200.  
   — diäthylacetamid 334.  
   — dipropylacetamid 350.  
   — isobutyramid 293.  
   — isovaleramid 315.  
   — methylenbispropionamid  
     244.  
   — propionamid 244.  
   — trichloracetamid 211.

- Methyl-oxalat 534.  
 — oxalhydroxamsäure 554.  
 — oxalsäure 534.  
 — oxalsäurechlorid 541.  
 — oxyazaurölsäure 94.  
 Methylpentadecansäure 376.  
 Methylpentadiensäure 486.  
 Methylpentan-amid 327, 329.  
 — amidin 329.  
 — amidoxim 329.  
 — carbonsäure 342, 343, 345, 346.  
 — dicarbonsäure 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 704, 705, 706.  
 — dinitril 656, 659.  
 — disäure 655, 659.  
 — nitril 329.  
 — nitrilsäure 656.  
 Methylpentanoylchlorid 329.  
 Methylpentan-säure 326, 327, 331, 333.  
 — tetracarbonsäure 869, 870.  
 — thiolthionsäure 331.  
 — tricarbonsäure 832, 833, 834, 839.  
 Methylpenten-disäure 775, 777.  
 — nitril 439.  
 — nitrilsäure 778.  
 — nitrilsäureäthylester 778.  
 — säure 436, 437, 438, 439, 442.  
 Methyl-pentinsäure 485.  
 — pentylcarbinacetat 134.  
 — pimelinsäure 695, 696.  
 Methylpropan-amid 293.  
 — amidin 294.  
 — amidnitril 630.  
 — carbonsäure 309, 319.  
 — diamid 630.  
 — dicarbonsäure 659, 661, 669.  
 — dinitril 630.  
 — disäure 627.  
 — nitril 294.  
 — nitrilsäure 630.  
 Methylpropanoyl-bromid 293.  
 — chlorid 293.  
 Methylpropan-säure 288.  
 — tetracarbonsäure 864, 865.  
 — thioisäuremethylester 299.  
 — tricarbonsäure 821, 822, 823.  
 Methyl-propennitril 423.  
 — propensäure 421.  
 — propenylcarbinacetat 137.  
 — propiolsäure 479.  
 — propionat 239.  
 Methylpropyl-acetamid 327.  
 — acrylsäure 446.  
 — adipinsäure 722.  
 — bernsteinsäure 697.  
 — bromessigsäure 327.  
 — carbinacetat 131.  
 Methylpropyl-carboxybernsteinsäure 833.  
 — carboxyglutarsäure 841.  
 — cyanbernsteinsäureäthylester 833.  
 — cyanessigsäureäthylester 678.  
 Methylpropylen-carbonsäure 432.  
 — dicarbonsäure 777, 781.  
 — tricarbonsäure 853.  
 Methylpropyl-essigsäure 326.  
 — glutaconsäure 798.  
 — glutarsäure 710, 712, 714.  
 — maleinsäure 790.  
 — malonsäure 678.  
 — propandicarbonsäure 714.  
 Methylsäure- s. auch Carboxy-.  
 Methylsäure-butandisäure 812.  
 — butansäure 643.  
 — buten 428.  
 — butendisäure 848.  
 — butennitril 773.  
 — butensäure 760, 772.  
 — decansäure 727.  
 — decensäure 800, 801.  
 — dokosansäure 736.  
 — eikosansäure 735.  
 — heptadecan 388.  
 — heptadecandisäure 848.  
 — heptadecansäure 734.  
 — heptadien 489.  
 — heptadiin 500.  
 — heptan 349, 350.  
 — heptandisäure 824.  
 — heptansäure 695, 696.  
 — hepten 452.  
 — heptensäure 789.  
 — hexadecansäure 733.  
 — hexadiennitril 806.  
 — hexadiensäure 806.  
 — hexan 344.  
 — hexandisäure 819.  
 — hexansäure 673, 675, 676.  
 — hexen 444, 446, 447.  
 — hexendisäure 853.  
 — hexensäure 782, 783, 784.  
 — nonansäure 721.  
 — nonen 455.  
 — nonensäure 799.  
 — octadecan 734.  
 — octandisäure 831, 840.  
 — octansäure 709, 710.  
 — pentadecan 376.  
 — pentadecandisäure 847.  
 — pentadiendisäure 857.  
 — pentan 333.  
 — pentandisäure 814, 815.  
 — pentansäure 657, 660.  
 — penten 437, 439.  
 — pentendisäure 848, 849.  
 — pentensäure 775, 776, 778, 779.  
 — pentinsäure 805.  
 Methylsäure-propandisäure 810.  
 — propensäure 758.  
 — tridecan 368.  
 — tridecandisäure 847.  
 — tridecan 460.  
 — triatrikontan 397.  
 Methyl-sorbinsäure 486.  
 — tetrosebisacetamid 180.  
 — tricarballylsäure 821, 822.  
 — trichlorpropylcarbinacetat 131.  
 — trimethylenocyanid 656.  
 Methyltrimethylsäure-heptan 845, 846.  
 — hepten 857.  
 — hexan 842, 843.  
 — hexansäure 869, 870.  
 — octan 846.  
 — pentandisäure 881.  
 — pentendisäure 883.  
 Methyl-valerianat 301.  
 — valeriansäure 327, 331.  
 MILLON'sche Base, Cyanid der — 68.  
 Mineralblau 78.  
 Mono-acetin 146.  
 — arachin 389.  
 — butyrin 273.  
 Monocarbonsäuren 5.  
 —  $C_nH_{2n}O_2$  5.  
 —  $C_nH_{2n-2}O_2$  397.  
 —  $C_nH_{2n-4}O_2$  477.  
 —  $C_nH_{2n-6}O_2$  498.  
 —  $C_nH_{2n-8}O_2$  500.  
 Mono-cerotin 395.  
 — formin 24.  
 — formindinitrat 24.  
 — iminooxalsäureäthylester 547.  
 — isobutyryn 292.  
 — isovalerin 313.  
 — laurin 362.  
 — melissin 396.  
 — myristin 366.  
 — olein 467.  
 — palmitin 373.  
 — stearin 390.  
 — tetrabromstearyl-glycerin 386.  
 Montansäure 395.  
 Muconsäure 803.  
 Muconsäurediamid 804.  
 Myricyl-acetat 136.  
 — cyanid 396.  
 Myrist-amidin 368.  
 — amidoxim 368.  
 — amidoximschweflige Säure 368.  
 — iminoisobutyläther 368.  
 Myristin-distearin 382.  
 — palmitinolein 467.  
 — säure 365.  
 — säureamid 368.  
 — säureanhydrid 367.

Myristin-säurechlorid 368.  
 — säurenitril 368.  
 — stearin 381.  
 Myristo-dilaurin 366.  
 — distearin 382.  
 Myristolsäure 494.  
 Myristo-nitril 368.  
 — palmitolein 467.  
 — stearin 381.

## N.

Natrium-cyanessigsäureäthyl-  
 ester 588.  
 — cyanid 41.  
 — malonester 580.  
 — malonsäurediäthylester  
 580.  
 Nerylacetat 140.  
 Neuronal 334.  
 Neurostearinsäure 388.  
 Nitrile (Definition) 4.  
 Nitro-acetamid 226.  
 — acetimidchlorid 227.  
 — acetonitril 227.  
 — äthanamidoxim 227.  
 — äthandicarbonsäuredi-  
 äthylester 631.  
 — äthannitril 227.  
 — äthansäure 225.  
 — äthenylamidoxim 227.  
 — äthylacetat 129.  
 — äthylmalonsäurediäthyl-  
 ester 646.  
 — äthyltrimethylenglykol-  
 diacetat 144.  
 — arachinsäure 390.  
 — bernsteinsäurediäthylester  
 627.  
 — butannitril 287.  
 — butansäureäthylester 287.  
 — buttersäureäthylester 287.  
 — butylacetat 130.  
 — butylessigsäureäthylester  
 326.  
 — butyronitril 287.  
 — capronsäureäthylester 326.  
 — cyanacetamid 598.  
 — cyanessigsäureäthylester  
 598.  
 — dimethylacrylsäureäthyl-  
 ester 427, 434.  
 — dimethylbuttersäure 337.  
 — dimethyloctansäure 357.  
 — essigsäure 225.  
 — hexansäureäthylester 326.  
 Nitroso-amylacetat 132.  
 — bernsteinsäurediäthylester  
 631.  
 — buttersäureamid 299.  
 — buttersäurenitril 299.  
 — butylglycerintriacetat 148.  
 — hexylacetat 133.  
 — propylacetat 130.  
 — valeriansäure 318.

Nitrolsäuren (Definition) 4.  
 Nitromaleinsäure-äthylester  
 758.  
 — amid 758.  
 — methylester 757.  
 Nitromalonsäure-äthylester-  
 nitril 598.  
 — amidnitril 598.  
 — diäthylester 596.  
 — diamid 597.  
 — dimethylester 596.  
 Nitromethan-disulfonsäure 92.  
 — nitronsäure 93.  
 — oxim 92.  
 — tricarbonsäuretriäthylester  
 812.  
 Nitromethyl-butansäure 318.  
 — butensäureäthylester 427,  
 434.  
 — malonsäurediäthylester  
 631.  
 — propanamid 299.  
 — propannitril 299.  
 — trimethylenglykoldiacetat  
 143.  
 Nitrooximinoessigsäure-äthyl-  
 ester 558.  
 — isobutylester 558.  
 — nitril 558.  
 Nitropropan-amidnitril 598.  
 — diamid 597.  
 — dicarbonsäurediäthylester  
 646.  
 — säure 262.  
 — säureäthylester 262.  
 Nitro-propionsäure 262.  
 — propionsäureäthylester  
 262.  
 — propylacetat 130.  
 — prusside 87.  
 — prussidnatrium 87, quar-  
 täres 81.  
 Nitroso-acetoxiamidoxim  
 193.  
 — äthyltrimethylenglykol-  
 diacetat 144.  
 — bernsteinsäurediäthylester  
 627.  
 — butansäureäthylester 286.  
 — buttersäureäthylester 286.  
 — butylessigsäureäthylester  
 326.  
 — capronsäureäthylester 326.  
 — hexansäureäthylester 326.  
 — isobuttersäureäthylester  
 298.  
 — isobuttersäureamid 298.  
 — isobuttersäurenitril 298.  
 — isobutyramidin 298.  
 Nitrosolsäuren (Definition) 4.  
 Nitrosomethanoxim 92.  
 Nitrosomethyl-propanamid  
 298.  
 — propanamidin 298.  
 — propannitril 298.

Nitrosomethyl-propansäure-  
 äthylester 298.  
 — trimethylenglykoldiacetat  
 143.  
 Nitroso-nitromalonsäuredi-  
 amid 600.  
 — nitropropandiamid 600.  
 — propansäureäthylester 262.  
 — propionsäureäthylester  
 262.  
 Nitro-stearinsäure 388.  
 — valeriansäure 304.  
 Nomenklatur der acyclischen  
 Carbonsäuren 1.  
 Nonadecan-carbonsäure 389.  
 — dicarbonsäure 735.  
 — disäure 734.  
 — säure 389.  
 Nonan-amid 353.  
 — carbonsäure 355, 356.  
 — dicarbonsäure 727.  
 — disäure 707.  
 — nitril 354.  
 Nonanoylchlorid 353.  
 Nonan-säure 352.  
 — tetracarbonsäure 873.  
 Nonensäure 453.  
 Nonin-carbonsäure 491.  
 — säure 490.  
 Nonylcyanid 356.  
 Nonylen-dicarbonsäure 800,  
 801.  
 — säure 453.  
 Nonyl-propionsäure 493.  
 — säure 352.  
 Normalcapronsäure 321, 322.

## O.

Oct- s. auch Okt.  
 Octadecadiensäure 496.  
 Octadecan-amid 384.  
 — amidin 385.  
 — amidoxim 385.  
 — carbonsäure 389.  
 — dicarbonsäure 735.  
 — disäure 734.  
 — nitril 384.  
 Octadecanoylchlorid 384.  
 Octadecansäure 377.  
 Octadecatriensäure 499.  
 Octadecensäure 462, 463, 469,  
 471.  
 Octadecinsäure 495.  
 Octadecyl-acetat 136.  
 — malonamidssäure 735.  
 — malonsäure 735.  
 Octadiendisäure 806.  
 Octadiindisäure 810.  
 Octan-amid 349.  
 — carbonsäure 352, 354.  
 — dicarbonsäure 718, 721,  
 722, 723.  
 — disäure 691.  
 — nitril 349.

- Octanoylchlorid 348.  
 Octan-säure 347.  
 — tetracarbonsäure 872.  
 — tetradekacarbonsäure 886.  
 Octatetrindicarbonsäure 810.  
 Octen-nitril 450.  
 — säure 450.  
 Octin-carbonsäure 490.  
 — säure 487.  
 Octyl- s. auch Capryl-  
 Octyl-acetat 134.  
 — butyrat 272.  
 — formiat 22.  
 Octylidendiacetat 154.  
 Octyl-malonsäure 729.  
 — nitrolsäure 349.  
 — propionat 241.  
 — säure 347.  
 Ölsäure 463.  
 Ölsäure-amid 469.  
 — anhydrid 469.  
 — chlorid 469.  
 — dibromid 386.  
 — ozonid 466.  
 — ozonidperoxyd 466.  
 Önanth- s. auch Hept-  
 Önanth-amidin 341.  
 — amidoxim 341.  
 — hydroxamsäure 341.  
 — iminoäthyläther 341.  
 — iminomethyläther 340.  
 — iminopropyläther 341.  
 — säure 338.  
 Önanthsäure-amid 340.  
 — anhydrid 340.  
 — chlorid 340.  
 — nitril 341.  
 Önanthyliden-diacetat 154.  
 — dimalonsäure 873.  
 — essigsäure 453.  
 Okt- s. auch Oct-  
 Okta-acetylisotrehalose 163.  
 — carbonsäure 886.  
 — methylenendicyanid 720.  
 — methylenglykoldiacetat 145.  
 — methylsäureoctandisäure 886.  
 Olein 463.  
 — hydroxamsäure 469.  
 — hydroximsäure 469.  
 — säure 463.  
 Oleodi-palmitin 467.  
 — stearin 467, 468, natür-  
 liches 468.  
 — stearinchlorojodid 387.  
 Orthoameisensäure-äthylester 20.  
 — chlormethylesterdichlorid 25.  
 — dichloridacetat 166.  
 — dimethylesterchlorid 25.  
 — methylester 19.  
 Orthoessigsäureäthylester 129.  
 Orthoester (Definition) 3.  
 Orthosäuren (Definition) 3.  
 Oxalate 512.  
 Oxaldi-hydroxamsäure 555.  
 — hydroxamsäurediäthyl-  
 äther 555.  
 — hydroximsäurechlorid-  
 amid 558.  
 — imidsäuredihydrazid 560.  
 Oxalendiamidoxim 557.  
 Oxal-ester 535.  
 — hydrazid 559.  
 — hydrazidsäure 558.  
 — hydroxamsäure 554.  
 — perchloräthylestersäure 540.  
 Oxalsäure 502; Salze 512.  
 Oxalsäureäthylester 535.  
 Oxalsäureäthylester-amid 544.  
 — amidchlorid 546.  
 — amidchloridphosphor-  
 säuredichlorid 546.  
 — amidoxim 556.  
 — chlorid 541.  
 — iminoäthyläther 547.  
 — nitril 547.  
 — nitriloxyd 548.  
 Oxalsäure-allylesternitril 548.  
 — amid 543.  
 Oxalsäureamid-hydrazid 559.  
 — hydroxylamid 554.  
 — nitril 549.  
 — oxim 556.  
 Oxalsäurebis-acetylhydrazid 560.  
 — iminoäthyläther 547.  
 — iminomethyläther 547.  
 Oxalsäuredi-äthylester 535.  
 — amid 545.  
 — amidin 554.  
 — amidoxim 557.  
 — amidoximdiäthyläther 557.  
 — azid 560.  
 — chlorid 542.  
 — hydrazid 559.  
 — hydraziddioxim 560.  
 — methylester 534.  
 — nitril 549.  
 Oxalsäure-hydrazid 558.  
 — hydroxylamid 554.  
 — iminoäthyläthernitril 549.  
 — iminoallyläthernitril 549.  
 — iminomethyläthernitril 549.  
 — isoamylesterchlorid 542.  
 — isobutylesterchlorid 542.  
 — isobutylesternitril 548.  
 — methylester 534.  
 Oxalsäuremethylester-amid 544.  
 — chlorid 541.  
 — hydroxylamid 554.  
 Oxalsäuremethylesternitril 547.  
 Oxalsäure-nitrilamidoximace-  
 tat 556.  
 — propylesteramid 545.  
 — propylesterchlorid 542.  
 Oxalylochlorid 542.  
 Oxam-äthan 544.  
 — äthandichlorid 546.  
 Oxamid 545.  
 Oxamid-acetylhydroxamsäure 555.  
 — äthylhydroxamsäure 555.  
 — hydroxamsäure 554.  
 Oxamidin 554.  
 Oxamidsäure 543.  
 Oxamidsäure-äthylester 544.  
 — allylester 545.  
 — diacetylaminidin 554.  
 — hydrazid 559.  
 — isoamylester 545.  
 — isobutylester 545.  
 — methylester 544.  
 — perchloräthylester 545.  
 — propylester 545.  
 Oxazomalonsäure 580.  
 Oxyacetoxybutan 143.  
 Oxyäthyl-acetat 141.  
 — azauroisäure 193.  
 — butyrat 272.  
 — formiat 23.  
 — isovalerianat 313.  
 Oxyamidoxime (Definition) 4.  
 Oxy-dimercuriessigsäure 560.  
 — ferrocyanide 82.  
 — isopropyladipinsäure, Iso-  
 propylglutarsäure aus —  
 697.  
 — methandisulfonsäure 25.  
 Oxymethyl-acetamid 178.  
 — bromacetamid 216.  
 — brompropionsäureamid 256.  
 — chloracetamid 200.  
 — diäthylessigsäureamid 334.  
 — dipropylessigsäureamid 350.  
 — formamid 27.  
 — isobutyramid 293.  
 — isovaleramid 315.  
 — jodacetamid 223.  
 — methylenbispropionamid 244.  
 — propionamid 244.  
 — trichloracetamid 211.  
 Oxypropylacetat 142.  
 -oyl (Endung) 3.  
 Ozo-molybdänoxalsäures Am-  
 monium 524.  
 — titanoxalsäures Natrium 519.  
 — uranuranyloxalsäures Am-  
 monium 525.  
 — wolframoxalsäures Ammo-  
 nium 524.

## P.

- Palmit-amidin 375.  
 — amidoxim 375.  
 — amidoximschweflige Säure 375.  
 Palmitin-distearin 382, 383.  
 — hydroxamsäure 375.  
 — hydroximsäure 375.  
 — iminoisobutyläther 375.  
 — säure 370.  
 Palmitinsäure-amid 374.  
 — anhydrid 374.  
 — azid 375.  
 — chloramid 374.  
 — chlorid 374.  
 — hydrazid 375.  
 — nitril 375.  
 — trichloroxyäthylamid 374.  
 Palmitinstearinolein 467.  
 Palmitodistearin 382, 383.  
 Palmitol-säure 494.  
 — säuredijodid 460.  
 Palmitostearoolein 467.  
 Para-cyan 553.  
 — diäthylbernsteinsäure 702.  
 — dimethylbernsteinsäure 665.  
 — dimethylpimelinsäure 711.  
 Paraffin-monocarbonsäuren 5.  
 — säure 393.  
 Para-maleinsäure 737.  
 — methyläthylglutarsäure 699.  
 — methylenmalonsäurediäthylester 758.  
 — ölsäure 471.  
 Pariserblau 78.  
 Pelargonsäure 352.  
 Pelargonsäure-amid 353.  
 — anhydrid 353.  
 — chlorid 353.  
 — nitril 354.  
 Pelargonyl-azelainamidsäure 709.  
 — brassylamidsäure 731.  
 Pentaacetyl-fructose 165.  
 — galaktose 164.  
 — glykose 159, 160.  
 Pentabromhexylacetat 133.  
 Pentacarbonsäuren 880.  
 —  $C_nH_{2n-8}O_{10}$  880.  
 —  $C_nH_{2n-10}O_{10}$  882.  
 Pentachlor-diäthyläther 210.  
 — glutarsäure 636.  
 — pentadiensäure 482.  
 — pentandisäure 636.  
 Pentadecan-carbonsäure 370, 376.  
 — dicarbonsäure 733.  
 — säure 369.  
 — tricarbonsäure 848.  
 Pentadecincarbonsäure 494.  
 Pentadecyl-acetat 136.  
 — cyanid 375.  
 Pentadecylsäure 369.  
 Pentadien-carbonsäure 483.  
 — dicarbonsäure 805, 806.  
 — säure 481, 482.  
 Pentamethyläthylacetat 134.  
 Pentamethylen-dicyanid 671.  
 — glykoldiacetat 143.  
 Pentamethyl-glutarsäure 727.  
 — methylsäurepentan 359.  
 — pentandisäure 727.  
 — säurehexandisäure 886.  
 Pentan-amid 301.  
 — amidnitril 634.  
 — carbonsäure 321, 326, 333.  
 — diamid 634.  
 — diamidin 635.  
 — diamidoxim 635.  
 — dicarbonsäure 670, 672, 673, 675, 676, 678, 679, 681, 686.  
 — dinitril 635.  
 — disäure 631.  
 — hexacarbonsäure 885.  
 — nitril 301.  
 — nitrilsäure 634.  
 Pentanoyl (Radikal) 3.  
 Pentanoylchlorid 301.  
 Pentan-säure 299.  
 — tetracarbonsäure 865, 866, 867, 868.  
 — tricarbonsäure 824, 825, 826, 828, 829, 830.  
 Penten-disäure 758.  
 — nitril 427.  
 — säure 425, 426.  
 Pentin-carbonsäure 483, 485.  
 — dicarbonsäure 806.  
 — disäure 803.  
 — säure 481.  
 Pentyl- s. auch Amyl-.  
 Pentylhexylallylacetat 140.  
 Perchlor-äther 210.  
 — äthylesteroxalsäure 540.  
 — äthyloxalsäure 540.  
 — äthyloxalsäureanhydrid 541.  
 — bernsteinsäurediäthylester 620.  
 — diäthyloxalat 540.  
 — essigester 210.  
 Perchlorsebacinsäurebisperchlor-butylester 720.  
 — isoamylester 720.  
 Persäuren (Definition) 3.  
 Perseit-dibutyryl 273.  
 — heptaacetat 151.  
 Petroselinsäure 462.  
 Phellandral, Dicarbonsäure  $C_9H_{16}O_4$  aus — 717.  
 Phellandren, Isopropyladipinsäure aus 714.  
 Phocensäure 309.  
 Physetölsäure 461.  
 Pilomalsäure 826.  
 Pimelinsäure 670.  
 Pimelinsäuredinitril 671.  
 Pinakolinalkoholacetat 133.  
 Pinakon-diacetat 145.  
 — formiat 23.  
 Piperylendicarbon-säure 805.  
 — säuretetraabromid 672.  
 Pisangerinsäure 393.  
 Pivalinsäure 319.  
 Platinblau 178.  
 Platocyanwasserstoff 57.  
 Polyundecylensäure 459.  
 Preußischblau 78.  
 Propan-amid 243.  
 — amidamidin 590.  
 — amidin 247.  
 — amidnitril 589.  
 — amidoxim 247.  
 — amidsäure 582.  
 — bisamidoxim 591.  
 — carbithiosäure 287.  
 — carbonsäure 264, 288.  
 — diamid 582.  
 — dicarbonsäure 631, 636, 643, 647.  
 — dinitril 589.  
 — disäure 566.  
 — dithiolsäure 600.  
 — dithionsäure 600.  
 — hexacarbonsäure 883.  
 — nitril 245.  
 — nitrilamidoxim 591.  
 — nitrilsäure 583.  
 Propanoyl (Radikal) 3.  
 Propanoyl-bromid 243.  
 — chlorid 243.  
 — fluorid 243.  
 — jodid 243.  
 Propan-pentacarbonsäure 880.  
 — säure 234.  
 — tetracarbonsäure 859, 860, 861.  
 — thiolsäure 264.  
 — thiolthionsäure 264.  
 — thionsäure 264.  
 — tricarbonsäure 814, 815, 817, 818.  
 Propargyl-acetat 140.  
 — malonsäure 805.  
 — säure 477.  
 Propen-amid 400.  
 — nitril 400.  
 — säure 397.  
 Propenyl-amidoxim 247.  
 — buttersäure 443, 447.  
 — isoamylcarbinacetat 139.  
 Propin-carbonsäure 479.  
 — dicarbonsäure 803.  
 — säure 477.  
 Propionacetat 156.  
 Propiolsäure 477.  
 Propion-amid 243.  
 — amidin 247.  
 — bromamid 244.  
 — dibromamid 245.  
 — hydroxamsäure 247.

Propion-hydroximsäure 247.  
 — iminoäthyläther 245.  
 Propionitril 245.  
 Propionsäure 234; Substitutionsprodukte der — 248.  
 Propionsäure-amid 243.  
 — amidbromid 245.  
 — amidjodid 245.  
 — anhydrid 242.  
 — azid 248.  
 — hydrazid 247.  
 — imidchlorid 245.  
 Propionyl (Radikal) 3.  
 Propionyl-aminoformaldehyd 244.  
 — azid 248.  
 — bromid 243.  
 — butyramid 275.  
 — carbinformiat 24.  
 — chlorid 243.  
 — fluorid 243.  
 — hydrazin 247.  
 — isobutyramid 293.  
 — isovaleramid 315.  
 — jodid 243.  
 — nitrit 243.  
 — peroxyd 243.  
 Propyl-acetat 129.  
 — acetylen-carbonsäure 483.  
 — acrylsäure 434, 437.  
 — adipinsäure 710.  
 — allylessigsäure 452.  
 — allylmalonsäure 798.  
 — amylocarbinacetat 135.  
 — azaurolsäure 248.  
 — bernsteinsäure 675.  
 — butyrat 271.  
 — carboxyadipinsäure 840.  
 — carboxybernsteinsäure 825, 826.  
 — carboxyglutarsäure 832.  
 — citraconsäure 789.  
 — crotonsäure 446.  
 — cyanacetamid 658.  
 — cyanbernsteinsäuredi-äthylester 825, 826.  
 — cyanessigsäure 658.  
 — cyanid 275.  
 — cyanmalonsäurediäthylester 820.  
 — diisooamylorthoformiat 22.  
 — diisobutylorthoformiat 22.  
 Propylen-carbonsäure 407, 408, 421.  
 — cyanid 640.  
 — dicarbonsäure 758, 760, 763, 772.  
 — glykolacetat 142.  
 — glykoldiacetat 142.  
 — pentacarbonsäure 882.  
 — tetracarbonsäure 875, 876.  
 — tricarbonsäure 848, 849.  
 Propyl-essigsäure 299.  
 — formiat 21.  
 — fumarsäure 782.

Propyl-glutaconsäure 790.  
 — glutarsäure 696.  
 — heptyloxalat 540.  
 Propyliden-bernsteinsäure 783.  
 — bisacetamid 179.  
 — diessigsäure 676.  
 — dimalonsäure 867.  
 — essigsäure 426.  
 — malonsäure 775.  
 — propionsäure 435.  
 Propyliso-butylcarbinacetat 135.  
 — butyrat 291.  
 Propylisopropyl-bernsteinsäure 723, 724.  
 — carbinacetat 134.  
 — carboxybernsteinsäure 845.  
 — cyanbernsteinsäuredi-äthylester 846.  
 — cyanessigsäure 715.  
 — cyanessigsäureäthylester 716.  
 — malonsäure 715.  
 Propyl-itaconsäure 789.  
 — maleinsäure 783.  
 — malonamid 657.  
 — malonsäure 657.  
 Propylmalonsäure-äthylesteramid 657.  
 — äthylesternitril 658.  
 — amidnitril 658.  
 — diamid 657.  
 — dinitril 658.  
 — nitril 658.  
 Propyl-mesaconsäure 789.  
 — nitrolsäure 247.  
 — octyloxalat 540.  
 — oxalat 539.  
 — propenylcarbinacetat 138.  
 — propiolsäure 483.  
 — propionat 240.  
 — säureheptadien 492.  
 — tricarballysäure 831.  
 Prussisalze 86.  
 Prussosalze 81.  
 Pseudo-brenzterebinsäure 436.  
 — butylenglykoldiacetat 143.  
 — toluylsäure 500.  
 Psyllostearylsäure 397.  
 Pulegon, Trimethyladipinsäure aus — 715.  
 Pyrocinchonsäure 780.

## Q.

Quartenylsäure 412.  
 Quecksilberjodoform 94.

## R.

Radikale der acyolischen Carbonsäuren 3.  
 Rapinsäure 472.  
 Rhamnose-acetat 158.  
 — tetraacetat 158.

Rhodinsäure 456.  
 Rhodosochromozalat, saures 522.  
 Roccellensäure 734.  
 Rubeanwasserstoff 565.

## S.

Sabromin 392.  
 Saccharum Saturni 115.  
 -säure (Endung) 2.  
 Säure-amide (Definition) 4.  
 — anhydride (Definition) 3.  
 — azide (Definition) 4.  
 — funktion, Radikale mit 3.  
 — halogenide (Definition) 3.  
 — hydrazide (Definition) 4.  
 — isoamide (Definition) 4.  
 — radikale, acyolische 3.  
 Sajodin 392.  
 Salpetersäure-buttersäureanhydrid 274.  
 — essigsäureanhydrid 171.  
 Salpetrigsäure-essigsäureanhydrid 170.  
 — propionsäureanhydrid 243.  
 Santoronsäure 840.  
 Sauerkleesalz 502.  
 Schnellesigverfahren 98.  
 Schwärze 33.  
 Schwefligsäureessigsäureanhydrid 170.  
 Schweinfurter Grün 110.  
 Sebacinsäure 718.  
 Sebacinsäure-bisiminoiso-butyläther 720.  
 — diamid 720.  
 — diamidin 720.  
 — diazid 720.  
 — dihydrazid 720.  
 — dinitril 720.  
 Sebacylchlorid 719.  
 Sebamidsäure 719.  
 Seehundsfett, Carbonsäure  $C_{16}H_{32}O_2$  aus — 461.  
 Semioxam-azid 559.  
 — azone 559.  
 Silbercyanwasserstoff 48.  
 Siliciumtetraacetat 172.  
 Sorbierithexacetat 151.  
 Sorbinsäure 483.  
 Sorbinsäure-amid 484.  
 — chlorid 484.  
 — nitril 485.  
 — tetrabromid 325.  
 Spiritus formicarum 13.  
 Stear-amidin 385.  
 — amidoxim 385.  
 — amidoximschweflige Säure 385.  
 Stearate 379.  
 Stear-hydroxamsäure 385.  
 — hydroximsäure 385.  
 Stearin 378.  
 Stearinate 379.  
 Stearindiolein 468.

- Stearin-iminoäthyläther 384.  
 — iminoisobutyläther 384.  
 — säure 377; Substitutions-  
 produkte 385.  
 Stearinsäure-amid 384.  
 — amidin 385.  
 — anhydrid 384.  
 — chlorid 384.  
 — nitril 384.  
 Stearo-dilaurin 380, 381.  
 — diolein 468.  
 — dipalmitin 381.  
 Stearolsäure 495.  
 Stearolsäure-dibromid 471.  
 — diiodid 471.  
 — tetrabromid 386.  
 Stearonitril 384.  
 Stearoylchlorid 384.  
 Stearylchlorid 384.  
 Suber-amid 694.  
 — amidsäure 694.  
 Suberolsäure 695, 807.  
 Suberinsäure 691.  
 Suberocarbonsäure 831.  
 Suberylchlorid 694.  
 Subeston 114.  
 Succin-amid 614.  
 — amidin 616.  
 — amidsäure 613.  
 — amidsäureäthylester 614.  
 — amidsäuremethylester 614.  
 — azid 617.  
 — bisiminoäthyläther 615.  
 — diamiddioxim 617.  
 — glutarperoxyd, saures 634.  
 — hydrazid 617.  
 — hydroxamsäure 616.  
 Succinin 612.  
 Succin-peroxyd, saures 613.  
 — persäure 613.  
 — superoxydsäure 613.  
 Succinyl (Radikal) 3.  
 Succinyl-chlorid 613.  
 — peroxyd 612.  
 Sulfurylferrocyanid 69.
- T.**
- Tanacetogendicarbonsäure  
 798.  
 Taririnsäure 495.  
 Taririnsäure-dibromid 462.  
 — diiodid 463.  
 — tetrabromid 386.  
 Telfairiasäure 497.  
 Telfairiasäure-tetrabromid 387.  
 Teraconsäure 786.  
 Teraconsäure 448.  
 Terpilonsäure 840.  
 Tetraacetyl-äthylgalaktosid  
 164.  
 — äthylglykosid 159.  
 — amyglykosid 159.  
 — arabinose 157, 158.  
 Tetraacetylendicarbonsäure  
 810.
- Tetraacetyl-fructose 165.  
 — galaktose 163.  
 — glykose 158.  
 — hydrazin 192.  
 — methylgalaktosid 163, 164.  
 — methylglykosid 159.  
 — oxaldehydhydratsäure 556.  
 — rhamnose 158.  
 — xylose 158.  
 Tetraäthenyl-disulfontetra-  
 sulfid 231.  
 — hexasulfid 231.  
 Tetraäthyl-bernsteinsäure 730.  
 — ferrocyanid 246.  
 Tetrabrom-adipinsäure 655.  
 — äthylacetat 154.  
 — behensäure 392.  
 — butensäure 421.  
 — buttersäure 286.  
 — capronsäure 325.  
 — dimethyldimethylsäure-  
 undecan 733.  
 — dokosansäure 392.  
 — heneikosancarbonsäure  
 392.  
 — heptadecancarbonsäure  
 386.  
 — heptandisäure 672.  
 — hexandisäure 655.  
 — hexansäure 325.  
 — isobuttersäure 297.  
 — isohexylbernsteinsäure  
 722.  
 — methylmethylsäureoctan-  
 säure 722.  
 — myristinsäure 368.  
 — octadecansäure 386.  
 — pentansäure 303.  
 — pimelinsäure 672.  
 — propansäure 260.  
 — propionsäure 260.  
 — sebacinsäure 721.  
 — stearinsäure 386, 387.  
 — valeriansäure 303.  
 Tetracarbonsäuren 857.  
 —  $C_n H_{2n-6} O_8$  857.  
 —  $C_n H_{2n-8} O_8$  874.  
 —  $C_n H_{2n-10} O_8$  880.  
 Tetracarboxyglutarsäure 883.  
 Tetrachlor-acetanhydrid 204.  
 — äthylacetat 153.  
 — äthylidenphosphamid-  
 säuredichlorid 212.  
 — behensäure 391.  
 — bernsteinsäurebis-penta-  
 chloräthylester 620.  
 — brompentadiensäure 482.  
 — brompropansäure 257.  
 — brompropionsäure 257.  
 — butansäure 281.  
 — buttersäure 281.  
 — butylacetat 154.  
 — dimethyläther 25.  
 — dokosansäure 391.  
 — glutaconsäure 760.
- Tetrachlor-heneikosancarbon-  
 säure 391.  
 — methylpentadiensäure 486.  
 — pentandisäure 760.  
 — propanoylchlorid 253.  
 — propansäure 253.  
 — propionsäure 253.  
 — propionylchlorid 253.  
 — propylendicarbonsäure  
 760.  
 Tetradecan-amid 368.  
 — amidin 368.  
 — amidoxim 368.  
 — carbonsäure 369.  
 — disäure 732.  
 — nitril 368.  
 Tetradecanoylchlorid 368.  
 Tetradecan-säure 365.  
 — thioisäure 368.  
 — thionsäure 368.  
 Tetradecyl-acetat 136.  
 — bernsteinsäure 734.  
 — malonamidsäure 733.  
 — malonsäure 733.  
 — propionsäure 494.  
 Tetradekacarbonsäure 886.  
 Tetra-hydrocarvon, Isopropyl-  
 adipinsäure aus — 714.  
 — jodkakodylsäure 94.  
 Tetramethyl-adipinsäure 726.  
 — bernsteinsäure 706.  
 — butandisäure 706.  
 — carboxyglutarsäure 843.  
 — cyanglutarsäurediäthyl-  
 ester 843.  
 Tetramethylenglykoldiacetat  
 143.  
 Tetramethyl-fulgensäure 808.  
 — glutarsäure 717.  
 — hexandicarbonsäure 730.  
 — hexandisäure 726.  
 — hexendisäure 800.  
 — korksäure 730.  
 — methanoktacarbonsäure  
 886.  
 — methylsäurepentandisäure  
 843, 844.  
 — octadiensäure 494.  
 — octandisäure 730.  
 — pentandisäure 717.  
 Tetramethylsäure-butandi-  
 säure 883.  
 — heptan 871.  
 — heptandisäure 885.  
 — hexan 870.  
 — hexandisäure 884.  
 — hexatriacontan 874.  
 — hexendisäure 885.  
 — nonadien 880.  
 — nonan 873.  
 — nonandisäure 885.  
 — octan 872.  
 — octandisäure 885.  
 — pentandisäure 883.  
 — undecan 873.

- Tetramethyltricarballylsäure 844.  
 Tetrapropylbernsteinsäure 733.  
 Tetrolsäure 479.  
 Tetrolsäure-amid 480.  
 — chlorid 480.  
 — dijodid 421.  
 Thapsiasäure 733.  
 Thiacefsäure 230.  
 Thio-acetamid 232.  
 — ameisensäure 95.  
 — azelainsäure 709.  
 — buttersäure 287.  
 — essigsäure 230.  
 — formamid 95.  
 — isobuttersäuremethylester 299.  
 — thiol (Endung) 5.  
 Thiomyristinsäure 368.  
 Thion (Endung) 5.  
 Thionylcyanid 89.  
 Thiooxalhydroximsäure 564.  
 Thiooxalsäure-amid 564.  
 — amidnitril 564.  
 — diäthylester 563.  
 — diamid 564.  
 Thio-oxamäthan 564.  
 — oxamid 564.  
 — oxamidsäure 564.  
 Thiooxamidsäure-äthylester 564.  
 — isobutylester 564.  
 — methylester 564.  
 — nitril 564.  
 Thio-palmitinsäure 376.  
 — propionsäure 264.  
 Thiosäuren (Definition) 5.  
 Threosebisacetamid 180.  
 Tiglinsäure 428, 430.  
 Tiglinsäure-dibromid 307.  
 — hydrobromid 307.  
 — hydrojodid 308.  
 Triacetamid 181.  
 Triacetin 147.  
 Triacetodiamid 181.  
 Triacetoxo-butan 148.  
 — hexan 149.  
 — pentan 148, 149.  
 Triacetyl-äthylchinovosid 158.  
 — erythrose 157.  
 — glykose 158.  
 — hydrazin 192.  
 — methylglykosidbromhydrin 163.  
 Triäthoxy-acetonitril 548.  
 — äthan 129.  
 — essigsäureäthylester 539.  
 — methan 20.  
 — propan 240.  
 Triäthyl-acetamid 352.  
 — carbinacetat 134.  
 — essigsäure 352.  
 — orthoacetat 129.  
 — orthoformiat 20.  
 — sulfoniumferrocyanid 88.  
 Triäthyltrithioorthoformiat 95.  
 Trialkylsulfoniumcyanide 88.  
 Triäthylorthoformiat 23.  
 Triarachin 390.  
 Triazo- s. auch Azido-.  
 Triazo-acetamid 229.  
 — acetylchlorid 229.  
 — äthylacetat 129.  
 — butansäure 287.  
 — buttersäure 287.  
 — essigsäure 229.  
 — essigsäureazid 230.  
 — essigsäurehydrazid 230.  
 — isobuttersäure 299.  
 — isovaleriansäure 318.  
 — methylbutansäure 318.  
 — propansäure 263.  
 — propionsäure 263.  
 — propionsäureäthylester 264.  
 Tribassidin 475.  
 Tribrom-acetamid 221.  
 — acetonitril 221.  
 — acetylchlorid 221.  
 — acetylphosphamidsäuredichlorid 221.  
 — acrylsäure 405.  
 — adipinsäure 655.  
 Tribromäthan-amid 221.  
 — amidoxim 221.  
 — dicarbonsäure 626.  
 — nitril 221.  
 — säure 220.  
 Tribrom-äthenylamidoxim 221.  
 — äthylidendiacetat 154.  
 — behensäure 392.  
 — bernsteinsäure 626.  
 — brenzweinsäure 643.  
 — butandisäure 626.  
 — butansäure 286.  
 — butensäure 420.  
 — buttersäure 286.  
 — butylcarbinacetat 132.  
 — dinitropropansäure 263.  
 — dinitropropionsäure 263.  
 — essigsäure 220.  
 — hexandisäure 655.  
 — isoamylessigsäure 343.  
 — isobuttersäure 297.  
 — methacrylsäure 425.  
 — methylhexansäure 343.  
 — methylpentandisäure 657.  
 — methylpropansäure 297.  
 — methylpropensäure 425.  
 — oxyäthylacetamid 179.  
 — pentensäure 427.  
 — propansäure 260.  
 — propensäure 405.  
 — propionsäure 260.  
 Tributyrin 273.  
 Tricaprin 356.  
 Tricaproin 324.  
 Triacrylin 348.  
 Tricarbäthoxymethylbromid 812.  
 Tricarballyl-amidsäure 817.  
 — säure 815.  
 — säurechlorid 816.  
 Tricarbonsäuren 810.  
 —  $C_nH_{2n-4}O_6$  810.  
 —  $C_nH_{2n-6}O_6$  848.  
 —  $C_nH_{2n-8}O_6$  857.  
 Tricarboxy-adipinsäure 881.  
 — tricarballylsäure 883.  
 Tricerotin 395.  
 Trichlor-acetamid 211.  
 — acetochloramid 211.  
 — acetiminomethyläther 212.  
 — acetonitril 212.  
 — acetylchlorid 211.  
 — acetylchlorid 210.  
 — acetylchlorid 211.  
 Trichloracetylphosphamid-säure-diäthylester 212.  
 — dichlorid 212.  
 — dimethylester 212.  
 Trichloracryl-säure 402.  
 — säureamid 402.  
 — säureanhydrid 402.  
 Trichloräthan-amid 211.  
 — dicarbonsäure 620.  
 — nitril 212.  
 Trichloräthanoyl-bromid 211.  
 — chlorid 210.  
 — jodid 211.  
 Trichlor-äthansäure 206.  
 — äthenylamidoxim 212.  
 — äthylacetat 128, 153.  
 Trichloräthyliden-acetamid 179.  
 — bisacetamid 179.  
 — bischloracetat 198.  
 — bisdichloracetat 204.  
 — bisformamid 27.  
 — bistrichloracetat 209.  
 — diacetat 153.  
 — formamid 28.  
 — glykoläthylätheracetat 153.  
 — malonsäurediäthylester 773.  
 — phosphamidsäuredichlorid 205.  
 Trichlor-bernsteinsäure 620.  
 — bisformylaminoäthan 27.  
 — bromäthylacetat 153.  
 — bromäthylidenphosphamidsäuredichlorid 218.  
 — brompropansäure 257.  
 — brompropionsäure 257.  
 — butandisäure 620.  
 — butansäure 280, 281.  
 — butensäure 418.  
 — buttersäure 280, 281.  
 — butylacetat 130, 131.  
 — crotonsäure 418.  
 — diacetamid 205.  
 — dibromdiäthyläther 218.  
 — dimethyläther 25.  
 — essigsäure 206.  
 — essigsäureanhydrid 210.

- Trichlor-essigsäurepentachlor-äthylester** 210.  
 — **essigsäurephosphid** 212.  
 — **hexensäure** 435.  
 — **isobuttersäure** 295.  
 — **isopropylacetat** 130.  
 — **isovaleriansäure** 316.  
 — **jodäthylacetat** 153.  
 — **mercuriäthylidenchlorid** 206.  
 — **mercuriessigsäure** 562.  
 — **methylglutarsäure** 659.  
 — **methylolacetamid** 211.  
 — **methylpentandisäure** 659.  
 — **methylpropansäure** 295.  
 — **nitroäthylidenphosphat** 227.  
 — **orthoessigsäuremonosäure** 210.  
 — **oxyäthylacetamid** 179.  
 — **oxyäthylformamid** 27.  
 — **oxyäthylloxamidsäure** 544.  
 — **oxybutylformamid** 28.  
 — **oxyformylaminoäthan** 27.  
 — **oxymethylacetamid** 211.  
 — **propensäure** 402.  
 — **propylidenphosphamid** 251.  
**Tricyan-äthan** 814.  
 — **methan** 812.  
**Tridecan-amid** 364.  
 — **carbonsäure** 365, 368.  
 — **diamid** 731.  
 — **disäure** 731.  
 — **nitril** 364.  
 — **säure** 364.  
 — **tricarbonsäure** 847.  
**Tridecyl-acrylsäure** 460.  
 — **säure** 364.  
**Trielaidin** 470.  
**Trierucin** 474.  
**Triglyceride** 7.  
**Triiso-amylorthoformiat** 22.  
 — **butylorthoformiat** 22.  
 — **butyrin** 292.  
 — **valerin** 314.  
**Trijod-acrylsäure** 407.  
 — **äthansäure** 225.  
 — **allylacetat** 137.  
 — **essigsäure** 225.  
 — **propensäure** 407.  
**Trilaurin** 362.  
**Trimelissin** 396.  
**Trimercuriessigsäure** 561.  
**Trimethoxy-essigsäuremethyl-ester** 534.  
 — **methan** 19.  
**Trimethyl-acetamidoxim** 320.  
 — **acetoiminäthyläther** 320.  
 — **acetonitril** 320.  
 — **acrylsäure** 443.  
 — **adipinsäure** 715.  
 — **bernsteinsäure** 689, 690.  
 — **butandisäure** 689.  
 — **butannitrilsäure** 690.  
**Trimethyl-butansäure** 346.  
 — **butensäure** 450.  
 — **buttersäure** 345, 346.  
 — **buttersäureamid** 345.  
 — **carbinacetat** 131.  
**Trimethylcarboxy-adipinsäure** 842, 843.  
 — **bernsteinsäure** 831.  
 — **glutaconsäure** 857.  
 — **glutarsäure** 836, 839.  
 — **pimelinsäure** 845.  
**Trimethylcyan-bernsteinsäure** 831.  
 — **buttersäureäthylester** 705.  
 — **crotonsäureäthylester** 796.  
 — **glutaconsäureäthylester** 857.  
 — **glutarsäureäthylester** 836, 839.  
 — **propionsäure** 690.  
**Trimethyl-dicarboxypimelinsäure** 872.  
 — **dicyanpimelinsäure** 872.  
**Trimethyldimethylsäure-heptandisäure** 872.  
 — **heptansäure** 846.  
 — **hexandisäure** 872.  
 — **hexansäure** 846.  
 — **pentansäure** 844.  
**Trimethylen-cyanid** 635.  
 — **dicyanid** 635.  
 — **diisovalerianat** 313.  
 — **glykoldiacetat** 143, 144.  
**Trimethyl-essigsäure** 319.  
 — **essigsäurenitril** 320.  
 — **glutaconsäure** 795, 796.  
 — **glutarsäure** 704, 705.  
 — **heptancarbonsäure** 359.  
 — **heptandisäure** 724.  
 — **hexandisäure** 715.  
**Trimethylmethylsäure-butan-disäure** 831.  
 — **heptan** 359.  
 — **heptandisäure** 845.  
 — **heptansäure** 728.  
 — **hexandisäure** 842, 843.  
 — **hexansäure** 726.  
 — **pentandisäure** 836, 837, 839.  
 — **pentansäure** 717.  
 — **pentendisäure** 857.  
**Trimethyl-octadiensäure** 493.  
 — **orthoformiat** 19.  
 — **pentandicarbonsäure** 727.  
 — **pentandisäure** 704, 705.  
 — **pentansäure** 352.  
 — **pentendisäure** 795, 796.  
 — **pimelinsäure** 724.  
 — **propandicarbonsäure** 704.  
 — **propionsäure** 338.  
**Trimethylsäure-heptan** 842.  
 — **hepten** 857.  
 — **heptendisäure** 883.  
 — **hexan** 835.  
 — **hexandisäure** 881.  
**Trimethylsäure-hexansäure** 867.  
 — **hexendisäure** 882, 883.  
 — **hexensäure** 879.  
 — **octan** 844.  
 — **octansäure** 871.  
 — **pentandisäure** 880.  
 — **pentansäure** 865.  
 — **pentendisäure** 882.  
**Trimethyl-sulfiniumoxalat** 533.  
 — **tetrolsäure** 486.  
 — **tricarballylsäure** 837, 839.  
**Trimyristin** 367.  
**Trinitro-acetonitril** 229.  
 — **äthannitril** 229.  
**Triolein** 468.  
**Trioleinozonid** 469.  
**Tripalmitin** 373.  
**Tripropyl-orthoformiat** 21.  
 — **oxyacetonitril** 548.  
**Tris-acetylaminoethan** 180.  
 — **äthylthiomethan** 95.  
 — **hydroxymercuriessigsäure** 561.  
 — **jodmercurimethan** 94.  
**Tristearin** 383.  
**Trithioorthoameisensäure** 95.  
**Triäthyläther** 95.  
**Triäthyläther-carbonsäure** 397.  
 — **dicarbonsäure** 736.  
**Triundecylensäureanhydrid** 459.  
**TURNBULLS Blau** 78; lösliches 80; unlösliches 79.  
**U.**  
**Undecan-amid** 358.  
 — **carbonsäure** 359.  
 — **dicarbonsäure** 731, 732.  
 — **disäure** 727.  
 — **nitril** 358.  
 — **säure** 358.  
 — **tetracarbonsäure** 873.  
 — **tricarbonsäure** 847.  
**Undecensäure** 458, 459.  
**Undecin-carbonsäure** 493.  
 — **säure** 493.  
**Undecolsäure** 493.  
**Undecylen-säure** 458, 459.  
 — **säuredibromid** 358.  
**Undecylsäure** 358.  
**Unterchlorigsäure-butter-säureanhydrid** 274.  
 — **essigsäureanhydrid** 170.  
**Unterjodigsäureessigsäureanhydrid** 170.  
**V.**  
**Valeramid** 301.  
**Valeriansäure** 299, links drehende 305, rechts drehende 304.  
**Valeriansäure-amid** 301, 305.  
 — **anhydrid** 301.  
 — **chlorid** 301.

Valeriansäurenitril 301.

Valeronitril 301.

Valeryl (Radikal) 3.

Valerylchlorid 301.

Verbindung  $(C_2H_2O)_x$  571.-  $C_2O_2Hg_2$  561.-  $C_2N_2S_3$  89.-  $C_2N_2Sc_2$  89.-  $C_2Cl_2Hg_2$  563.-  $C_2I_2Hg_2$  563.-  $(C_2H_2O_2N_2)_x$  559.-  $C_2H_2SHg_2$  561.-  $C_2ON_2S$  89.-  $C_2O_2Cl_2Hg_2$  563.-  $C_2O_2Cl_2Hg_2$  563.-  $C_2Cl_2S_2Hg_2$  563.-  $C_2HO_2Cl_2Hg_2$  562.-  $C_2HO_2IHg_2$  562.-  $C_2H_2O_2S_2Hg_2$  563.-  $C_2H_2O_2Cl_2Hg_2$  562.-  $C_2H_2Cl_2SHg_2$  563.-  $C_2H_2O_2NHg_2$  562.-  $C_2H_2O_{10}N_2Hg_2$  563.-  $C_2H_2O_{12}S_2Hg_2$  563.-  $(C_2H_2N_2)_x$  89.-  $C_2H_2ON_2$  588.-  $C_2H_2O_2N_2$  599.-  $(C_2H_2O_2N_2)_x$  226.-  $C_2H_2N_2Cl_2Br$  252.-  $C_2OCl_2$  608.-  $C_2H_2O_2Cl$  744.-  $C_2H_2O_2N_2$  226.-  $C_2H_2O_2N_2$  226.-  $(C_2H_2ON_2)_x$  616.-  $C_2H_2O_2S_2$  170.-  $C_2H_2SHg_2$  561.-  $C_2H_2O_2NHg_2$  562.-  $C_2H_2O_2Cl_2Sb_2$  534.-  $C_2H_2O_2$  482.-  $(C_2H_2O_2)_x$  648.-  $C_2H_2N_2$  299.-  $C_2H_2O_2Cl_2$  772.-  $C_2H_2ON_2$  554.-  $(C_2H_2O_2Br)_x$  259.-  $C_2H_2O_2N_2$  599.-  $C_2H_2O_2S$  411.-  $C_2H_2ON_2$  299, 635.-  $C_2H_2O_2$  538.-  $C_2H_2N_2$  89.-  $C_2H_2O_2$  443.-  $C_2H_2Br_2S_2$  231.-  $C_2H_2O_2N_2$  224.-  $C_2H_2O_2Cl_2$  485.-  $C_2H_2N_2Cl_2$  252.-  $C_2H_2ON_2$  589.-  $(C_2H_2O_2N_2)_x$  598.-  $C_2H_2N_2Cl_2$  252.-  $C_2H_2O_2Hg_2$  562.-  $C_2H_2O_2N_2$  484.-  $C_2H_2O_2Cl_2$  338.-  $(C_2H_2O_2N_2)_x$  598.-  $C_2H_2O_2N_2$  583.-  $C_2H_2O_2N_2$  597.-  $C_2H_2O_2S_2$  243.-  $C_2H_2O_2N_2$  599.Verbindung  $(C_2H_2O_2N_2)_x$  598.-  $C_2H_2O_2Br_2S_2$  231.-  $C_2H_2O_2N_2Cl_2$  28.-  $C_2H_2O_2NCl_2$  252.-  $C_2H_2O_2Cl_2Sb_2$  538.-  $C_2H_2O_2$  539, 581.-  $C_2H_2O_2$  789.-  $C_2H_2O_2$  838.-  $C_2H_2O_2$  447.-  $C_2H_2O_2$  589.-  $C_2H_2O_2$  347.-  $C_2H_2O_2Cl$  788.-  $C_2H_2O_2Cl_2$  486.-  $C_2H_2O_2N$  581.-  $C_2H_2O_2N$  581.-  $C_2H_2O_2N_2$  597.-  $C_2H_2O_2N_2$  611.-  $C_2H_2O_2NCl_2$  oder-  $C_2H_2O_2NCl_2$  89.-  $C_2H_2O_2Br_2S_2$  231.-  $C_2H_2O_2N_2Br_2$  597.-  $C_2H_2O_2$  854.-  $C_2H_2O_2$  707.-  $C_2H_2N$  14.-  $C_2H_2O_2$  352.-  $C_2H_2ON_2$  589.-  $C_2H_2O_2N_2$  617.-  $C_2H_2O_2N_2$  255.-  $C_2H_2O_2N_2$  617.-  $C_2H_2ON_2$  488.-  $C_2H_2O_2N_2$  617.-  $C_2H_2O_2N_2Cl_2$  557.-  $C_2H_2O_2Br_2S_2$  231.-  $C_2H_2O_2S_2Na_2$  578.-  $C_2H_2O_2$  581.-  $C_2H_2O_2$  717.-  $C_2H_2O_2$  355.-  $C_2H_2O_2Cl$  571.-  $C_2H_2ON_2$  589.-  $C_2H_2O_2Br_2S_2$  231.-  $C_{10}H_{14}O_4$  581.-  $C_{10}H_{16}O_2$  493.-  $C_{10}H_{16}O_4$  800.-  $C_{10}H_{16}O_6$  844.-  $C_{10}H_{16}O_2$  458.-  $C_{10}H_{21}N_7$  (+ 3 HCl) 635.-  $C_{10}H_{16}O_2N_2$  255.-  $C_{11}H_8O_2$  582.-  $C_{11}H_{16}O_4$  801.-  $C_{11}H_{16}O_4$  801.-  $C_{11}H_{16}O_5$  801.-  $C_{11}H_{20}O_2$  292.-  $C_{11}H_{22}O_2$  359.-  $C_{11}H_{15}ON_2$  589.-  $C_{11}H_{22}O_2Br_2Mg$  581.-  $(C_{11}H_{16}O_4 + H_2O)_x$  572.-  $C_{12}H_{16}O_2$  571.-  $(C_{12}H_{22}O)_n$  363.-  $C_{12}H_{22}O_2$  460.-  $C_{12}H_{22}N_2$  294.-  $C_{12}H_{24}O_2$  364.-  $C_{12}H_{12}O_2N_2$  539.-  $C_{12}H_{14}O_2N_2$  585.-  $C_{12}H_{16}O_2N$  215.-  $C_{12}H_{16}ON_2$  298.Verbindung  $C_{12}H_{12}O_4N$  589.-  $C_{12}H_{10}O_4N_2Br_2S_2$  812.-  $C_{13}H_{12}O_8$  580, 582.-  $C_{13}H_{22}O_8$  bezw.  $(C_{13}H_{22}O_8)_x$ 

270.

-  $C_{13}H_{14}O_4N_2$  581.-  $C_{14}H_{20}O_{10}$  541.-  $C_{14}H_{22}O_4$  581.-  $C_{14}H_{24}O_6$  831.-  $C_{14}H_{26}O_2$  460.-  $C_{14}H_{26}O_2$  369.-  $C_{14}H_{22}O_{11}Hg_2$  114.-  $C_{14}H_{18}O_5N_2Cl_2$  179.-  $C_{15}H_{25}O_2$  460.-  $C_{15}H_{30}O_2$  369, 370.-  $C_{16}H_{25}O_2$  494.-  $C_{16}H_{18}O_8N_2$  585.-  $C_{16}H_{22}O_{12}N_2$  597.-  $C_{16}H_{26}O_{11}Hg_2$  114.-  $C_{18}H_{18}O_{11}$  580.-  $C_{18}H_{32}O_2$  497.-  $C_{18}H_{32}O_6$  466.-  $C_{18}H_{32}N_5$  89.-  $C_{18}H_{36}O_2$  388.-  $C_{18}H_{36}O_2$  466.-  $C_{18}H_{16}O_2N_4$  539.-  $C_{18}H_{18}O_4N_6$  770.-  $C_{19}H_{30}O_{10}$  882.-  $C_{19}H_{34}N_6$  294.-  $C_{20}H_{36}O_2$  497.-  $C_{20}H_{22}O_{11}N_2$  884.-  $C_{22}H_{23}O_{11}N_2$  884.-  $C_{23}H_{46}O_2$  393.-  $C_{25}H_{25}O_{11}N_2$  884.-  $C_{24}H_{31}O_{12}N_2$  884.-  $C_{25}H_{48}O_4$  736.-  $C_{27}H_{52}O_2$  476.-  $C_{27}H_{52}O_4$  736.-  $C_{27}H_{54}O_2$  466.-  $C_{30}H_{42}O_{16}$  878.-  $C_{34}H_{70}O_2$  397.-  $C_{48}H_{90}O_2$  374.

Verseifung der Fettsäuren

alkylester 6.

Vinyl-acetamid 408.

- acrylsäure 481.

- essigsäure 407.

- essigsäureamid 408.

- essigsäurenitril 408.

- glutarsäure 782.

- isovaleriansäure 449.

- tricyanid 814.

## W.

Weißkalk 111.

WILLIAMSON'S Violet 79.

## X.

Xeronsäure 794.

Xylosetetraacetat 158.

## Y.

-yl (Endung) 3.

-ylsäure (Endung) 3.

## Z.

Zuckersäure 502.

## Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

### Zu Band I.

(Siehe auch Bd. I, S. 983.)

Seite	34	Zeile	5 v. o. statt: „H <sub>2</sub> So“	lies: „H <sub>2</sub> Se“.
„	63	„	15 v. o. statt: „A. 342, 340“	lies: „A. 343, 340“.
„	63	„	19 v. o. statt: „Chlor“	lies: „Chromylchlorid“.
„	63	„	20 v. o. nach: „A. Spl. 7, 101“	schalte ein: „; ERDMANN, B. 26, 1992“.
„	142	„	6 v. u. statt: „A. 131“	lies: „A. 132“.
„	187	„	26 v. u. statt: „5291“	lies: „529“.
„	280	„	31 v. u. statt: „CoCl <sub>3</sub> “	lies: „CoCl <sub>2</sub> “.
„	475	„	12–14 v. o. sind zu streichen.	
„	582	„	9 v. o. statt: „Ameisensäure“	lies: „Formaldehyd“.
„	584	„	29 v. u. statt: „FAYOLLET“	lies: „FAYOLLAT“.
„	584	„	27 v. u. statt: „Ammoniumsulfat“	lies: „schwefelsaurer Ammoniumsulfat-Lösung“.
„	586	„	9 v. u. nach: „1,5:1“	schalte ein: „— Verbindung mit Mononatriumcitrat C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> + NaC <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>7</sub> . Findet als Formurol pharmazeutische Verwendung, vgl. C. 1906 II, 1212“.
„	587	„	1 v. o. statt: „71“	lies: „74“.
„	676	„	7 v. o. statt: „KCN“	lies: „AgCN“.
„	695	„	25 v. u. vor: „395“	schalte ein: „338 und“.
„	732	„	9 v. u. statt: „HO <sub>2</sub> C·CCl <sub>2</sub> ·CCl:CH·CO·CCl <sub>3</sub> “	lies: „HO <sub>2</sub> C·CCl <sub>2</sub> ·CH:CCl·CO·CCl <sub>3</sub> “.
„	748	„	5 v. o. statt: „437“	lies: „374“.
„	803	„	21–22 v. o. statt: „3-Chlor-cyclopentandion-(2.4)-carbonsäure-(1)“	lies: „4-Chlor-cyclopentandion-(2.3)-carbonsäure-(1) (?)“.
„	843	„	16 v. o. statt: „(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH·CH·CH·C(CN)·CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> “	lies: „(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH·CH <sub>2</sub> ·CH·C(CN)·CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> “.
„	880	„	7 v. o. statt: „säure C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> “	lies: „säurelacton“.
„	883	„	30 v. o. statt: „REICHARDT, A. 127, 147“	lies: „REICHARDT, A. 127, 297“.
„	903	„	4 v. u. statt: „heißen“	lies: „eiskalten“.
„	904	„	12 v. o. statt: „dl-Glykonsäure“	lies: „dl-Glykonsäurelacton“.
„	905	„	11 v. u. statt: „d-Mannonsäure“	lies: „d-Mannonsäurelacton“.
„	928	„	23 v. u. statt: „Mesoxalsäure“	lies: „Mesoweinsäure“.
„	938	„	6 v. o. statt: „von d-Glyko- <i>a.a.a.</i> -nononsäure“	lies: „des (nicht rein erhaltenen) d-Glyko- <i>a.a.a.</i> -nononsäurelactons“.
„	950	Spalte	2 vor: „Bromdimethyl-äthylen 205“	schalte ein: „Bromdimethyläther 582“.
„	952	„	1 vor: „(Chlor)-äthin 244“	schalte ein: „— äther 606“.
„	952	„	2 nach: „(Chloral)-glykolchlorhydrin 621“	schalte ein: „— glykosan 896“.
„	952	„	3 vor: „Chlordimethyl-butan 151“	schalte ein: „Chlordimethyläther 580“.
„	952	„	3 nach: „(Chlordimethyl)-propan 141“	schalte ein: „— sulfat 582“.
„	953	„	1 nach: „(Chlor)-hexylenglykol 485“	schalte ein: „— hydrin 473“.
„	962	„	1 zwischen: „(Glycerin)-bromhydrin“ und „477“	schalte ein: „475, 476,“.
			nach: „(Glycerin)-chlorbromjodhydrin 115“	schalte ein: „— chlorhydrin 473, 476“.
„	965	„	2 vor: „Joddimethyl-butan 153“	schalte ein: „Joddimethyläther 583“.
„	968	„	3 nach: „Methyl-fluorid 59“	schalte ein: „— fructose 926“.
„	969	„	2 vor: „Methylmethylol-butanal 838“	schalte ein: „Methylmethylfructosid 926“.
„	971	„	1 zwischen: „(Nitro)-glycerin“ und „516“	schalte ein: „514, 515,“.
„	976	„	2 vor: „Saccharometer 893“	schalte ein: „Saccharide 814“.
„	978	„	3 nach: „(Thio)-aceton 662“	schalte ein: „— äthylenglykol 470“.
„	978	„	3 vor: „(Thio)-isovaleraldehyd 688“	schalte ein: „— glycerin 519“.
„	983	Zeile	7 v. o. statt: „10“	lies: „9“.

## Zu Band II.

Seite 137 Zeile 4 v. o. statt: „A. ch. [7] 11, 245“ lies: „LESPIEAU, A. ch. [7] 11, 245“.

„ 198 zwischen Zeile 5 und 4 v. u. schalte ein: „Methylen-bis-chloracetat  $C_2H_2O_4Cl_2 = (CH_2Cl \cdot CO \cdot O)_2CH_2$ . B. Aus Chloracetylchlorid und polymerem Formaldehyd bei 100° in Gegenwart von etwas  $ZnCl_2$ , neben Chloressigsäure-chlormethylester (DESCUDÉ, C. r. 136, 1566). — Blättchen (aus Äther). F: 52–53°.“

„ 209 zwischen Zeile 9 und 8 v. u. schalte ein: „Methylen-bis-trichloracetat  $C_2H_2O_4Cl_6 = (CCl_3 \cdot CO \cdot O)_2CH_2$ . B. Durch Erhitzen von Trichloracetylchlorid und polymerem Formaldehyd auf 120° in Gegenwart von etwas  $ZnCl_2$ , neben Trichloressigsäure-chlormethylester (DESCUDÉ, C. r. 136, 1566). — Blättchen (aus Ligroin). F: 76°.“

„ 343 Zeile 23 v. o. statt: „ $(CH_3)_2CH \cdot C = CH \cdot CH_2$ “ lies: „ $(CH_3)_2CH \cdot \underset{\text{O}}{\overset{\cdot}{\text{C}}} = CH \cdot \underset{\text{O}}{\overset{\cdot}{\text{C}}} = CH$ “  
(vgl. THIELE, WEDEMANN, A. 347, 134)“.





**Indian Agricultural Research Institute (Pusa)**  
LIBRARY, NEW DELHI-110012

This book can be issued on or before .....

Return Date	Return Date